

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

146. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichten der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,

Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostensersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 146

Inhaltsverzeichnis.

Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Ensslin, W., Soxhlet-Apparat zum Arbeiten unter vermindertem Druck. Mit 3 Textabbildungen	321
Nielsen, W., und L. Giefer, Komplexometrische Bestimmung von Pyrophosphorsäure	323
Schaaek, H.-J., und W. Wagner, Die quantitative Bestimmung von Borfluorwasserstoffsäure neben freier Borsäure mit Hilfe von Cetyl-trimethylammoniumchlorid.	326
Oelschläger, W., Bestimmung kleinster Nickelgehalte. 1. Mitteilung	339
Oelschläger, W., Bestimmung kleinster Nickelgehalte in mangan- und eisenreichen Substanzen. 2. Mitteilung	346

Aus dem Institut für angewandte Botanik der Universität Tübingen.

Soxhlet-Apparat zum Arbeiten unter vermindertem Druck.

Von
W. ENSSLIN.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. März 1955.)

Bei der Extraktion temperaturempfindlicher Stoffe mit Lösungsmitteln, deren Siedepunkt nahe oder über dem Zersetzungspunkt der zu extrahierenden Stoffe liegt, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den bekannten Soxhletapparat so umzubauen, daß ein Arbeiten auch unter vermindertem Druck bei möglichst tiefen Temperaturen möglich ist.

Bei einer einfachen Umstellung des bis jetzt gebräuchlichen Apparates auf Arbeiten mit vermindertem Druck siedet zwar das Lösungsmittel im Destilliergefäß bei niedrigeren Temperaturen, es ergibt sich aber der Nachteil, daß die Extraktionskammer (*E*) und die Hülse ebenfalls erwärmt werden, wodurch das Temperaturgefälle zwischen Destilliergefäß und Extraktionskammer merklich vermindert und damit die Extraktionszeit stark erhöht wird.

Es wurde nun, wie aus den Abb. 1 sowie 2 (S. 322) ersichtlich ist, ein Extraktionsaufsatz konstruiert, welcher gestattet, das in der Extraktionskammer (*E*) befindliche und durch den Kühler gekühlte Lösungsmittel auf Kühlttemperaturen zu halten, und zwar dadurch, daß die ganze Extraktionskammer (*E*) ebenfalls in einen Kühler (*K*), welcher mit Wasser oder einem Kühlmittel betrieben werden kann, eingebaut ist.

Auf diese Weise gelingt es, die Extraktion im Vakuum erheblich zu beschleunigen und mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen des Lösungsmittels zu arbeiten.

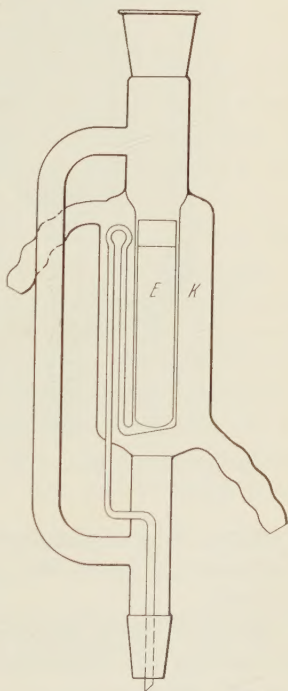


Abb. 1. Schema der gekühlten Extraktionskammer.

Zur Kontrolle der Temperatur ist das Destilliergefäß, wie in der Abb. 3 zu ersehen ist, mit einem Thermometer versehen, welches in einem be-

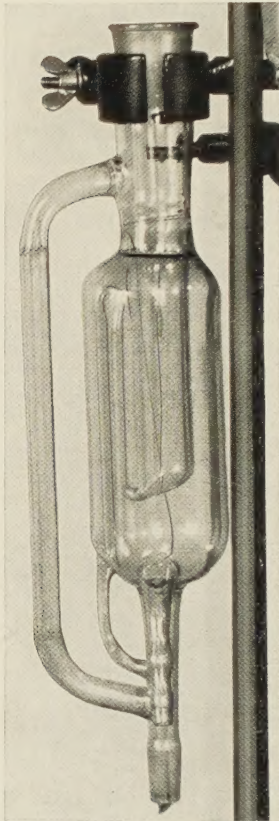


Abb. 2. Gekühlte Extraktionskammer.

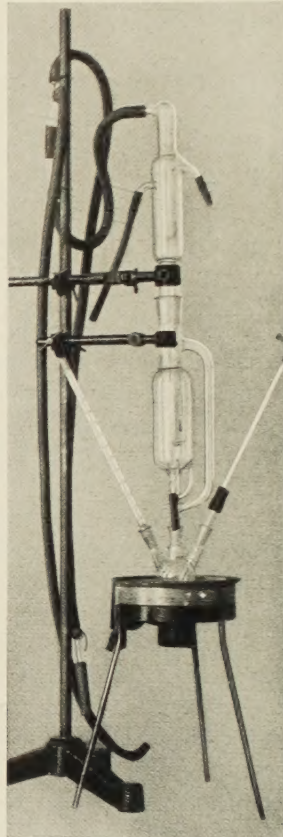


Abb. 3. Soxhletextraktionsapparat zum Arbeiten unter vermindertem Druck.

sonderen Stutzen eingebaut ist. Durch einen zweiten Stutzen wird zur Verhinderung des Stoßes der Flüssigkeit beim Sieden eine Capillare eingeführt.

Mit Hilfe dieser Apparatur ist es dann möglich, eine kontinuierliche Extraktion von Pflanzenmaterial auch mit Wasser bei Temperaturen von 20—30° C vorzunehmen. Betreibt man hierbei den Tropfkühler und den Kühler an der Extraktionskammer mit Kühlsole von 3—5° C, so verläuft die Extraktion sogar sehr rasch und flüssig.

W. ENSSLIN, Tübingen, Institut für angewandte Botanik der Universität.

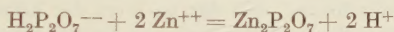
Komplexometrische Bestimmung von Pyrophosphorsäure.

Von

WALTER NIELSCH und LIESELOTTE GIEFER.

(Eingegangen am 1. April 1955.)

Die quantitative Bestimmung von Pyrophosphorsäure wurde bisher über das Zinkpyrophosphat entweder titrimetrisch oder gravimetrisch ausgeführt³. Bei der titrimetrischen Methode — Fällung der Pyrophosphorsäure mit Zinksulfat bei p_H 3,8 und Titration der dadurch freigesetzten Säure — findet man im allgemeinen zu niedrige Werte, da der Umsatz



nicht genau stöchiometrisch verläuft. Man ist dabei auf einen empirischen Faktor angewiesen. Die Wägung als Zinkpyrophosphat ist schwierig, da das Zinkpyrophosphat einerseits nicht rein oder andererseits nicht quantitativ fällt. Das Überführen des Zinkpyrophosphates in Orthophosphat und dessen Bestimmung ist sehr zeitraubend.

KOLTHOFF² beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Ortho-, Meta- und Pyrophosphaten, bei welchem die Pyrophosphorsäure nach einer Arbeitsvorschrift von JONES¹ nach Abtrennung des Hexametaphosphates bei p_H 4,1 und in Gegenwart von Aceton als Manganpyrophosphat gefällt, dieses in Orthophosphat übergeführt und als solches bestimmt wird. Da dieses Verfahren viel Zeit erfordert, versuchten wir die Arbeitszeit dadurch wesentlich zu verkürzen, daß wir das Pyrophosphat ohne Überführen in Orthophosphat durch direkte Titration des zur Fällung verbrauchten Mangans mit Idranal III bestimmten.

Komplexometrisches Titrationsverfahren.

Die Titration des Mangans kann erfolgen:

1. Im gefällten und abfiltrierten Manganpyrophosphat durch Lösen in einem Überschuß von Idranal III und Rücktitration mit Zinksulfatlösung.

2. Bei Abwesenheit von Orthophosphat und Metaphosphat durch Fällung mit einer bekannten Manganmenge, Auffüllen zu einem bestimmten Volumen, partiellem Filtrieren und Titrieren des überschüssigen Mangans in einem aliquoten Teil des Filtrates.

Wir wählten die erste Arbeitsweise.

Reagentien und Lösungen. Sämtliche Reagentien waren Riedel-de-Haën-Präparate „für Analyse“. Das Präparat Natriumpyrophosphat war frei von Ortho- und Metaphosphat und enthielt 38,4% $P_2O_7^{4-}$. 10%ige Manganchloridlösung wurde hergestellt durch Lösen von 100 g $MnCl_2 + 4 H_2O$ in Wasser zu 1 Liter. Ferner kamen zur Anwendung: 0,05 m Idranal III-Lösung (Idranal III = Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure), 0,05 m Zinksulfatlösung, 1 n KOH-Lösung, 0,1 n KOH-Lösung, 1 n Salzsäure, Hydroxylaminhydrochlorid. Indikatorgemisch: 1 g Eriochromschwarz T + 100 g Natriumchlorid. Puffer p_H 10: [54 g $NH_4Cl + 350$ ml NH_3 (0,91) mit H_2O zu 1 Liter].

Versuchsausführung. Zunächst wurde in 0,1074 g Natriumpyrophosphat die Fällung des Pyrophosphates unter den von JONES angegebenen Bedingungen ausgeführt. Zusätzlich wurden vor der Fällung 2 g Hydroxylaminhydrochlorid zugefügt, um eine Oxydation des Mangans durch den Luftsauerstoff und Ausfällen basischer Mangansalze zu verhindern. Bei unserem Verfahren würde die Oxydation zu falschen Werten führen. Das Manganpyrophosphat wurde abfiltriert, zunächst mit 0,1%iger Manganchloridlösung und dann einige Male mit Wasser gewaschen. Filter und Niederschlag wurden in das Fällungsgefäß zurückgegeben, in 50 ml 0,05 m Idranal III-Lösung gelöst und etwas Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben, um eine Oxydation des Mangans und des Indikatorfarbstoffes zu verhindern. Nach Zugabe von soviel Pufferlösung, daß der p_H -Wert der Lösung 10 betrug, wurde bei 80–90° C mit 0,05 m Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz T bis zum Farbumschlag von Blau nach Rotviolett titriert.

Analysenergebnis. In dem Natriumpräparat mit 38,4% $P_2O_7^{4-}$ wurden 38,3% $P_2O_7^{4-}$ gefunden.

Einfluß eines Acetonzusatzes und der Zeit. Um die Abhängigkeit der quantitativen Fällung des Manganpyrophosphates von der zugefügten Acetonmenge und der Zeit zu überprüfen, wurden je 0,5 g Natriumpyrophosphat in 125 ml Wasser gelöst, mit 5 g Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und mit 1 n Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert. Aus einer Bürette wurden genau 25 ml einer gestellten 10%igen Manganchloridlösung und wechselnde Mengen Aceton zugegeben. Dann wurde mit Hilfe der Glaselektrode mit 0,1 n KOH-Lösung auf p_H 4,1 gebracht. Lösung und Niederschlag wurden in einen 500 ml-Meßkolben gespült, aufgefüllt und nach 16 Std bzw. 1 Std durch ein Faltenfilter filtriert. In 100 ml Filtrat wurde das Mangan nach Hinzufügen von Hydroxylaminhydrochlorid und Puffer p_H 10 bei 80–90° C gegen Eriochromschwarz T bis zum Farbumschlag von Rotviolett nach Blau titriert. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Fällung von Acetonmengen und der Zeit.

	Nach 16 Stunden		Nach 1 Stunde		
	ohne Aceton	+ 5 ml Aceton	ohne Aceton	+ 30 ml Aceton	+ 50 ml Aceton
% $P_2O_7^{4-}$	38,5	38,4	38,4	38,3	38,3

Wie man aus Tab. 1 ersieht, kann man bereits 1 Std nach der Fällung filtrieren. Eine Zugabe von Aceton erübrigt sich. Durch Schütteln der

Analysenlösung läßt sich die 1stündige Wartezeit zur vollständigen Abscheidung des Manganpyrophosphates abkürzen.

Mindestkonzentration zur vollständigen Pyrophosphatfällung. Zur Bestimmung der geringsten Pyrophosphatkonzentration, bei der noch eine quantitative Fällung als Mangansalz möglich ist, kamen Lösungen mit abnehmender Konzentration an $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ zur Analyse: In je 0,5 g Natriumpyrophosphat wurde die Phosphorsäure als Mangansalz gefällt. Dazu wurde die Substanz in soviel Wasser gelöst, daß das Gesamtvolumen der einzelnen Lösungen nach der Fällung 250, 500, 1000 und 2000 ml betrug. Zur Titration wurden 50, 100, 200 und 400 ml Filtrat verwandt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Fällung von der $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Konzentration.

mg $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ /ml	mg Mn/ml	mg $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		% Fehler
		vorgegeben	gefunden	
0,8	2,8	192	191,5	— 0,26
0,4	1,4	192	192	0
0,2	0,7	192	192	0
0,1	0,35	192	187,5	— 2,35

Daraus sieht man, daß die Konzentration mindestens 0,2 mg $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ /ml betragen muß. Darunter fallen die Werte wesentlich zu niedrig aus.

Mangan-Mindestkonzentration. Um festzustellen, welcher Überschuß an Mangan zur quantitativen Fällung erforderlich bzw. zulässig ist, wurde in je 0,5 g Natriumpyrophosphat bei einer Konzentration von 0,4 mg $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ /ml mit dem 2-, 5-, 10-, 20- und 50fachen der theoretisch erforderlichen Manganmenge in der oben angegebenen Weise gefällt und titriert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Fällung von der angewandten Manganmenge.

$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Konz. mg/ml	Mn-Konz. mg/ml	Vielfaches der theor. erforderlichen Mn-Menge	mg $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		% Fehler
			vorgegeben	gefunden	
0,4	0,5	2	192	171,5	— 10,6
0,4	1,25	5	192	191,5	— 0,26
0,4	2,5	10	192	192	0
0,4	5,0	20	192	191,75	— 0,13
0,4	12,5	50	192	192	0

Im Bereich eines 5—50fachen äquivalenten Manganüberschusses ist die Fällung praktisch quantitativ. Bei geringerem Manganüberschuß ist die Fällung nicht quantitativ. Bei Anwendung von zu wenig Mangansalz ist auch bei Zugabe von 25 ml Aceton und Filtrieren 16 Std nach der Fällung ein Fehler von 10% festgestellt worden. Für 1 mg $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sind danach mindestens 3 mg Mn^{++} erforderlich.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß Pyrophosphat-Ion bei p_H 4,1 als Mangansalz gefällt und durch Titration der dem Pyrophosphat äquivalenten Menge Mangan mit Idranal III-Lösung komplexometrisch bestimmt werden kann. Hierbei muß die Konzentration mindestens 0,2 mg $P_2O_7^{4-}$ /ml Lösung betragen und die Mn-Ionen müssen mindestens im 5fachen Überschuß vorliegen.

Dieses Verfahren erfordert wesentlich weniger Zeit als die gravimetrische Bestimmung oder die Überführung in Orthophosphat und dessen Bestimmung. Diese Methode ist für die Betriebsüberwachung von ausreichender Genauigkeit.

Literatur.

¹ JONES, L. T.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 536 (1942). — ² KOLTHOFF, I. M.: Volumetric Analysis, 2. Bd., S. 141 (1947). — ³ WURZSCHMITT, B., u. W. SCHUHKNECHT: Angew. Chem. **52**, 711 (1939); DEWALD, W., u. H. SCHMIDT: diese Z. **134**, 17 (1951/52).

Dr. WALTER NIELSCH, (20a) Seelze/Hann., Hannoversche Str. 33.

Aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des Battelle-Instituts
in Frankfurt/M.

Die quantitative Bestimmung von Borfluorwasserstoffsäure neben freier Borsäure mit Hilfe von Cetyl-trimethyl-ammonium-chlorid.

Von

HEINZ-JÜRGEN SCHAACK und WALTER WAGNER.

(Eingegangen am 2. April 1955.)

Problemstellung.

Die bisher übliche quantitative Ausfällung und Bestimmung der Fluoborsäure mit Hilfe von Nitron als $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HBF_4$ erfordert wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Nitronborfluorids eine Korrektur.

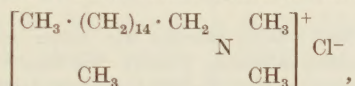
Wir stellten uns die Aufgabe, eine geeignetere Analysenmethode ausfindig zu machen, die es gestattet, entweder gravimetrisch oder titrimetrisch HBF_4 neben zusätzlich vorhandener H_3BO_3 insbesondere in galvanischen Bädern nachzuweisen und zu bestimmen. HBF_4 gibt außer mit Nitron auch mit Alkaloiden, Diazonium-, Kalium- und organischen Ammoniumsalzen mehr oder weniger schwerlösliche kristallinische Verbindungen^{5,8}.

Aus der Reihe der leicht zugänglichen organischen quaternären Ammoniumsalze wählten wir unser Versuchsmaterial aus.

Das Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumbromid ergab wohl wegen seines noch relativ kleinen Kations keine Fällung.

Niederschläge ergaben erst Verbindungen, die in ihrem Kation langkettige Fettsäurereste enthielten. Von diesen „Invertseifen“ schieden wir das handelsübliche Zephirol trotz seiner empfindlichen Reaktion mit HBF_4 unter Ausbildung eines weißen Niederschlages wegen seiner stöchiometrisch nicht genau definierten Zusammensetzung aus.

Wir wählten schließlich die feste Verbindung Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, ein in Wasser leicht lösliches Salz von der Formel



das mit Borsäure und Flußsäure allein keine, in der Mischung beider oder mit reiner HBF_4 -Lösung schon in starker Verdünnung eine weiße Trübung bzw. einen Niederschlag hervorrief.

An Schwerlöslichkeit übertrifft das Cetyl-trimethyl-ammoniumborfluorid das Nitronborfluorid um mehr als das 10fache, so daß alle Voraussetzungen einer analytischen Brauchbarkeit dieses Reagens gegeben scheinen. Leider fand sich aber bisher keine Möglichkeit der gravimetrischen Verwendung des Niederschlages, da dieser mit analytisch tragbarer Geschwindigkeit bei 105°C getrocknet, zusammensinterte und keine reproduzierbaren Werte ergab.

Um trotzdem diese empfindliche und quantitative Fällung analytisch verwenden zu können, wurde die Borfluorwasserstoffsäure mit ein- gestellter überschüssiger Lösung von Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid gefällt und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages der Überschuß des Reagens nach A. HINTERMAIER⁴ durch Fällung mit $0,1 \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung und Rücktitration von überschüssigem Kaliumhexacyanoferrat(II) mit $0,1 \text{ n KMnO}_4$ in schwefelsaurer Lösung bestimmt.

Experimenteller Teil.

Herstellung einer HBF_4 -Standardlösung(I). 200 ml einer HF-Lösung, deren Gehalt durch Titration mit $0,1 \text{ n}$ Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $7,884 \text{ g HF}$ ermittelt wurde, und 200 ml einer H_3BO_3 -Lösung, deren Gehalt durch Neutralisation mit Natronlauge (Methylorange) und anschließender Titration mit NaOH-Lösung unter Zusatz von Mannit und Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $6,184 \text{ g H}_3\text{BO}_3$ ermittelt wurde, ergaben in einer Polyäthylenflasche zusammengegossen 400 ml einer HBF_4 -Standardlösung (I), die nach Rechnung $0,01546 \text{ g}$ Gesamt- H_3BO_3 und $0,01971 \text{ g}$ Gesamt-HF je Milliliter Lösung enthalten sollte. Die nach der Reaktion $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{ HF} \rightarrow \text{HBF}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ entstandene HBF_4 -Menge kann maximal $0,02162 \text{ g HBF}_4$ je Milliliter Lösung betragen. Wir verwendeten wie ersichtlich mit Absicht einen wenn auch geringen Überschuß an Borsäure. Die Gehalte an Gesamtborsäure und Gesamtflußsäure wurden experimentell überprüft.

*Gesamt-Borsäure*⁶. 10 ml Lösung wurden mit 0,5 g Soda im Platintiegel eingedampft und mit weiteren 5 g Soda durch Schmelzen aufgeschlossen. Nach dem Lösen in Wasser wurde mit Salzsäure (Methylrot als Indicator) neutralisiert und mit überschüssigen 10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Std gekocht. Nach dem Abkühlen wurden Lösung und Niederschlag in einen 250 ml-Meßkolben gegeben und aufgefüllt. 200 ml der filtrierten Lösung wurden neutralisiert (Methylrot) und nach Zugabe von Mannit mit Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

Verbraucht wurden in 2 Versuchen übereinstimmend 16,15 ml Natronlauge vom Faktor $\text{Fn}/10^* = 1,255$, entsprechend $0,0155 \text{ g/ml } \text{H}_3\text{BO}_3$. Der Wert stimmt mit dem berechneten sehr gut überein.

Gesamt-Flußsäure. NaF-Standard. 0,442 g NaF (Merck 6449) wurden zu 1000 ml in Wasser gelöst. 1 ml entspricht 0,000211 g HF.

0,1 n $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung. 13,8 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurden zu 1000 ml in Wasser gelöst.

50, 100 bzw. 200 ml NaF-Lösung wurden wie weiter unten beschrieben neutralisiert und mit Thoriumnitratlösung titriert. Verbrauchte wurden 5,35; 10,65 bzw. 21,25 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung. 1 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung zeigt daher 0,001972 bzw. 0,001982 g HF, im Mittel 0,001977 g HF an.

Bestimmung. 2 ml HBF_4 -Lösung (10 ml Mikrobürette) wurden im Platintiegel mit 0,5 g Na_2CO_3 zur Trockne eingedampft, mit weiteren 5 g Na_2CO_3 15 min lang geschmolzen, nach dem Abkühlen in 100 ml kaltem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen 0,1% iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und 10 Tropfen 0,05% iger wäßriger Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium versetzt. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach schwachem Ansäuern mit 0,1 n Salzsäure unter Zugabe von 1 ml Pufferlösung (9,45 g Monochlor-essigsäure in einer Lösung von 2 g NaOH in 100 ml Wasser) mit 0,1 n $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert.

Verbraucht wurden 19,30; 19,35; 19,95; 20,20 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung. Der Mittelwert entspricht $0,0195 \text{ gHF/ml}$, oder umgerechnet auf Borfluorwasserstoffsäure max. $0,0214 \text{ g HBF}_4/\text{ml}^1$.

Versuch eines direkten Titration der Borfluorwasserstoffsäure.

10 ml HBF_4 -Standardlösung (I) wurden unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung als Indicator mit 0,1 n Natronlauge titriert. Der Farbumschlag war schlecht zu erkennen. Mit Methylorange war überhaupt kein deutlicher Umschlag zu beobachten.

Verbraucht wurden 32,50; 32,50 ml Natronlauge ($\text{Fn}/10 = 0,9895$), entsprechend $0,0286 \text{ g HBF}_4/\text{ml}$.

Dieser Wert ist viel zu hoch. Es ist also nicht möglich, HBF_4 durch direkte Titration mit Lauge zu bestimmen.

Ausfälligmachen eines geeigneten Fällungsmittels.

Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumbromid, das aus Äthylbromid und Dimethylanilin durch Erhitzen auf 100°C leicht herzustellen ist, gibt auch in stärkerer Konzentration keine Fällung mit HBF_4 .

Zephirol. 1 Tropfen der auf das 10fache verdünnten handelsüblichen 10% igen Zephirolösung (Bayer/Leverkusen) gab mit 1 Tropfen HBF_4 -Lösung in 20 ml Wasser eine deutliche weiße Trübung. Wegen seiner stöchiometrisch nicht genau

* $\text{Fn}/10$ bedeutet in allen Fällen eine Zahl, mit der die verbrauchten Milliliter Titrationslösung multipliziert werden müssen, um die Anzahl Milliliter zehntelnormaler Lösung zu erhalten.

definierten Zusammensetzung wurde dieses Reagens, wie bereits angegeben, weiterhin nicht verwendet. Man erkennt jedoch, daß die „Invertseifen“ als Reagentien auf HBF_4 brauchbar sind.

Versuche mit Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NCl}$.

Zur Anwendung kam ein Präparat der Fa. Th. Schuchardt/München.

1 Tropfen einer etwa 3%igen Lösung in Wasser ergab mit 1 Tropfen HBF_4 -Lösung in 20 ml Wasser eine weiße Trübung und einen flockigen Niederschlag, der sich gut filtrieren ließ, solange HBF_4 im Überschuß vorhanden war.

Wenn jedoch, wie es für die quantitative Fällung erforderlich war, mit einem Überschuß des Reagenses gearbeitet wurde, ging die Lösung, wohl bedingt durch die Seifenwirkung, trübe durch das Filter oder die Filtration hörte allmählich wegen Verstopfung der Filterporen auf.

Durch vorsichtiges Erwärmen des Niederschlages mit der Lösung auf $50-60^\circ\text{C}$ bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages und nachfolgendem Abkühlen, konnte ein gut filtrierbarer kristalliner Niederschlag erhalten werden.

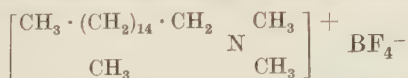
Zusammensetzung des Niederschlages. Zwecks Bestimmung der Zusammensetzung des ausgefallenen Niederschlages wurde eine größere Menge Cetyl-trimethyl-ammoniumchloridlösung (weiterhin „Cetyl-Lösung“ genannt) mit synth. HBF_4 unter Umrühren zusammengegossen, bis zur Wiederauflösung des weißen Niederschlags erwärmt, abgekühlt, der kristallinische Niederschlag abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei etwa 40°C an der Luft und zuletzt im Vakuum-exsiccator getrocknet. Die Ausfällung wurde mit neuem Material wiederholt; in beiden Niederschlägen wurden Stickstoff und Bor quantitativ bestimmt.

Die *N-Bestimmung* nach KJELDAHL ergab in 2 Proben a) 3,74; 3,75% N, b) 3,74; 3,77% N.

B-Bestimmung. 0,5—1 g Substanz wurde mit 2 g Na_2CO_3 , wie im Versuch (S. 328) beschrieben, aufgeschlossen, die wäßrige Lösung in einem 500 ml Rundkolben schwach angesäuert und mit 32 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 10 g Na_2CO_3 am Rückflußkühler nach Zusatz von Wasser $\frac{1}{2}$ Std gekocht. Die erkaltete Mischung wurde in einen 500 ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. 400 ml des Filtrates wurden neutralisiert (Methylrot) und wie oben angegeben titriert.

Bei 0,5556 g bzw. 1,0071 g Einwaage wurden 2,86; 2,82% B gefunden.

Die durch Analyse ermittelten Werte für N und B stimmen mit den aus der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N} \cdot \text{BF}_4$ errechneten Zahlen (3,77% N bzw. 2,91% B) überein, so daß die Zusammensetzung des Niederschlages mit



angenommen werden kann. Der Umrechnungsfaktor aus dem Niederschlagsgewicht auf HBF_4 berechnet sich zu 0,2364.

Versuch einer gravimetrischen Bestimmung von HBF_4 .

Leider waren die Versuche, diesen Niederschlag zur gravimetrischen Bestimmung von HBF_4 zu verwenden, ergebnislos. Der Niederschlag ließ sich nach dem Umkristallisieren wohl gut durch einen Porzellanfiltertiegel (A3) absaugen und auswaschen, jedoch sinterte er beim Trocknen bei 105°C unter teilweiser Zersetzung und Substanzverlust zusammen, so daß weder gleichmäßige noch richtige Werte erhalten wurden.

Eine Entfernung der Feuchtigkeit durch Alkohol war nicht möglich, da der Niederschlag in diesem löslich ist.

Titrimetrische Bestimmung von HBF_4 .

Die weiteren Versuche zielten darauf hin, HBF_4 mit Hilfe überschüssiger Cetyl-Lösung auszufällen und aus dem Überschuß des Fällungsmittels, der durch Titration mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung ermittelt werden sollte, auf die HBF_4 -Menge zu schließen.

Bestimmung des Reinheitsgrades von Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

Cl-Bestimmung. Da eine direkte Titration des Chlor-Ions mit Hilfe von AgNO_3 nach MOHR oder VOLHARD nicht durchführbar war — Cetyl-Lösung gab mit AgNO_3 wohl infolge Bildung von kolloidalem AgCl keinen Niederschlag —, wurden 0,2741 g Substanz in der WURZSCHMITT-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen. Die anschließende Chlorbestimmung nach VOLHARD ergab 10,48; 10,35% Cl.

Bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL wurden 4,05; 4,12% N gefunden.

Die aus der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NCl}$ berechneten Werte sind 11,07% Cl und 4,38% N. Der Reinheitsgrad des untersuchten Salzes beträgt daher etwa 93,7%.

Maßlösungen. 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung. 42,235 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden zu 1000 ml in Wasser gelöst.

Zur Titerkontrolle wurden $2 \times$ je 10 ml dieser Lösung mit 60 ml 2 n Schwefelsäure und 200 ml Wasser versetzt und nach Zugabe von 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminlösung (in konz. Schwefelsäure) mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung bis zum Farbumschlag von Grüngelb nach Violettgrün titriert.

Verbraucht wurden 10,00 bzw. 9,94 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung. Die $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung war also genau 0,1 normal.

Bei den weiteren Versuchen erwies es sich, daß ohne Diphenylamin der Farbumschlag von Grüngelb nach Orangegelb nach einiger Übung viel schärfer und deutlicher erkennbar war, so daß Diphenylamin weiterhin nicht mehr verwendet wurde.

0,1 n Cetyl-Lösung. Auf Grund des Reinheitsgrades von 94% wurden 17,02 g (= 16,00 g) Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid (MG: 320) eingewogen und zu 500 ml in Wasser gelöst.

1 ml 0,1 n Cetyl-Lösung entspricht 0,0320 g Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

Titerstellung. 25 ml Cetyl-Lösung wurden in einen 500 ml-Meßkolben, in dem sich 100 ml Wasser, 100 ml 2 n Schwefelsäure und 25 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung befanden, abpipettiert. Nach dem Auffüllen mit Wasser und Umschütteln wurde vom weißen flockigen Niederschlag in einen trockenen Kolben abfiltriert, wobei die ersten Anteile des Filtrats verworfen wurden. Zweimal je 200 ml dieses Filtrats wurden dann mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert.

Verbraucht wurden 5,30; 5,33 ml KMnO_4 -Lösung ($\text{Fn}/10 = 0,9894$).

1 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung entsprach daher 2,11; 2,10 ml Cetyl-Lösung.

Zwei weitere Versuche mit veränderten Konzentrationen ergaben in sehr guter Übereinstimmung 2,09; 2,11 ml Cetyl-Lösung.

Bestimmung der Zusammensetzung der Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid-fällung mit Kaliumhexacyanoferrat (II).

Herstellung des Niederschlages in neutraler Lösung. In überschüssige $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung wurde unter Rühren langsam Cetyl-Lösung hineingegossen. Der weiße, flockige Niederschlag wurde durch ein Schwarzbandfilter abgesaugt, mehrfach mit Wasser ausgewaschen, an der Luft bei etwa $40^\circ C$ und zuletzt im Vakuumexsiccator getrocknet.

Im Niederschlag wurden der Aschen- und der Eisengehalt bestimmt.

Asche. Der Niederschlag wurde im Platintiegel vorsichtig verascht und die Asche ausgewogen. Gefunden wurden 5,84; 5,77% Asche.

Fe. Die Asche wurde mit $KHSO_4$ aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und Fe nach ZIMMERMANN-REINHARDT bestimmt.

Auf die ursprüngliche Substanzeinwaage bezogen ergaben sich 4,08; 4,04% Fe.

Unter der Annahme, daß die Asche aus reinem Fe_2O_3 bestand, wurde auf Fe umgerechnet. Die Umrechnung ergibt 4,08; 4,03% Fe.

Die Asche bestand also aus reinem Fe_2O_3 und enthielt kein Kalium.

Aus dem Eisengehalt kann geschlossen werden, daß der Niederschlag die Zusammensetzung $(C_{19}H_{42}N)_4[Fe(CN)_6]$ besitzt (berechneter Gehalt 4,13% Fe).

Unter Zugrundelegung dieser Formel sollte 1 ml 0,1 n $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung 4 ml 0,1 n Cetyl-Lösung entsprechen und nicht 2 ml, wie oben (S. 330) festgestellt wurde.

Die Erklärung für diesen Widerspruch wurde gefunden, als wir einen Niederschlag untersuchten, der in stark schwefelsaurer Lösung gefällt worden war.

Fällung des Niederschlages aus schwefelsaurer Lösung. Die Fällung erfolgte wie oben, jedoch aus stark schwefelsaurer Lösung. In den Niederschlägen wurde wieder der Fe-Gehalt bestimmt; in der Asche war Kalium nicht nachweisbar.

Gefunden wurden 6,7; 6,7; 6,6; 6,8; 7,4; 6,8% Fe.

Die Niederschläge enthielten also bedeutend mehr Eisen als die Fällungen aus neutraler Lösung, was zur Annahme der Formel $(C_{19}H_{42}N)_2H_2[Fe(CN)_6]$ berechtigt. Dieser Formel entspricht ein Eisengehalt von 7,13% Fe.

Die schlechte Übereinstimmung der bei der Analyse ermittelten Fe-Werte führten wir auf die Schwierigkeit der Herstellung eines trockenen, formelrichtigen Niederschlages zurück.

*Bestimmung von HBF_4 ohne Abtrennung
des Cetyl-trimethyl-ammonium-fluoboratniederschlages.*

25 ml Cetyl-Lösung wurden in 500 ml-Meßkolben mit 160 ml 2 n Schwefelsäure und 10 ml synthetischer HBF_4 -Lösung (Standard I) versetzt. Ohne den weißen Niederschlag abzufiltrieren wurden 25 ml 0,1 n $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung zur Fällung des Cetylüberschusses zugegeben. Nach dem Auffüllen mit Wasser und Umschütteln

wurde durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert und $2 \times$ je 200 ml Filtrat mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert.

Es erwies sich jedoch, daß ebensoviel KMnO_4 -Lösung verbraucht wurde, als wenn überhaupt keine HBF_4 -Lösung vorgelegen hätte. Das heißt, der gesamte anfängliche Niederschlag hatte sich mit dem später hinzugekommenen Cyanoferrat(II) umgesetzt und die eigentlich für die HBF_4 -Fällung vorgesehene Menge Cetyl-Lösung miti verbraucht.

Der HBF_4 -Niederschlag muß also auf jeden Fall vor der Rücktitration entfernt werden.

Einfluß der Konzentration der Lösung auf die Vollständigkeit der Ausfällung.

Es wurden je 25 ml Cetyl-Lösung in einem 400 ml-Becherglas vorgelegt, mit wechselnden Mengen (50, 100 und 200 ml) Wasser verdünnt, mit 10 ml HBF_4 -Lösung I versetzt, auf $50-60^\circ \text{C}$ erwärmt, durch Abkühlen umkristallisiert, abfiltriert und das Filtrat in einen 500 ml-Meßkolben in vorgelegte, mit Schwefelsäure angesäuerte 25 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung gegeben. Nach dem Auffüllen und Abfiltrieren durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben wurden $2 \times$ je 200 ml Filtrat mit KMnO_4 -Lösung titriert.

Die mit 50 ml Wasser angesetzten Lösungen waren nach der Fällung gallertartig erstarrt und ließen sich nach späterem Verdünnen mit Wasser nur schlecht filtrieren und auswaschen.

Die Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wasser zugesetzt: ml	KMnO_4 -Lösung (F n/10 = 0,9894) ml	HBF_4 gefunden g/ml
50	9,8; 9,8	0,0205; 0,0205
50	9,8; 9,8	0,0205; 0,0205
100	9,7; 9,7	0,0201; 0,0201
100	9,6; 9,6	0,0196; 0,0196
200	9,6; 9,6	0,0196; 0,0196
200	9,6; 9,6	0,0196; 0,0196

Aus den Daten ist ersichtlich, daß der maximal mögliche HBF_4 -Wert von 0,02162 (Versuch S. 327) noch keineswegs erreicht war. Außerdem erkennt man, daß der Grad der Verdünnung das Analysenresultat kaum beeinflussen dürfte. Dies ergeben auch die folgenden Bestimmungen der Löslichkeit des Cetyl-trimethyl-ammonium-borfluoridniederschlags.

Bestimmung der Löslichkeit des Niederschlags. Gesammelte Niederschläge aus mehreren Versuchen wurden mit Wasser angerührt, abfiltriert und ausgewaschen; diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt. Zuletzt wurde der Niederschlag mit etwa 300 ml Wasser aufgeschlämmt und zur Sättigung des Wassers bei 20°C mehrere Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen.

Nach dem Abfiltrieren wurden je 2 × 250 ml des vollkommen klaren Filtrats in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und kurze Zeit bei 105 ° C nachgetrocknet.

Rückstand 0,0058 0,0068 g

L_{20}° 0,0023 0,0027

Bestimmung der Löslichkeit von Nitronborfluorid zum Vergleich. Unter denselben Bedingungen erhielten wir aus 2 × je 200 ml Lösung folgende Werte:

Rückstand 0,0668 0,0670 g

L_{20}° 0,0334 0,0335

E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ⁷ bestimmten die Löslichkeit zu $L_{15}^{\circ} = 0,0374$, W. LANGE⁵ fand $L_{16}^{\circ} = 0,0333$.

Cetyl-trimethyl-ammoniumborfluorid besitzt also eine analytisch brauchbare Schwerlöslichkeit in Wasser, die etwa der von Bleisulfat oder Ag_2CrO_4 entspricht.

Beeinflussung der Löslichkeit des Niederschlages durch Zusatz von Fremdsalzen.

In einem 400 ml-Becherglas wurden je 15 ml Cetyl-Lösung vorgelegt, mit wechselnden Mengen Wasser und mit je 20 g NaCl bzw. KCl versetzt. Nach Zusatz von 5 ml HBF_4 -Lösung (Standard I) wurde wie üblich weiterverarbeitet (Tab. 2).

Tabelle 2.

(10 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, 500 ml-Meßkolben, 250 ml Filtrat.)

Wasser zugesetzt ml	KCl g	NaCl g	Bemerkungen	HBF_4 g/ml
50	20	—	trübes Filtrat, langsame Filtration	—
50	—	20	gallertartige Erstarrung, schlechte Filtration	0,0126
100	20	—	trübes Filtrat	0,0127
100	—	20	klares Filtrat, gute Filtration	0,0101
200	20	—	klares Filtrat, gute Filtration	0,0101
200	—	20	trübes Filtrat	0,0122

In allen Fällen wurde weniger HBF_4 als im Versuch S. 332 gefunden. Eine Verbesserung durch Salzzusatz wurde also in keinem Falle erreicht. Der Grund für die nicht quantitative Ausfällung lag jedoch weder in der Konzentration der Lösung, noch an der Menge der zugesetzten Salze, sondern in der Acidität der Lösung.

Einfluß der Acidität bzw. Alkalität auf die Fällung.

Je 1 ml Cetyl-Lösung wurde mit jeweils 10 ml 2 n Schwefelsäure, 10 ml Wasser oder 10 ml 2 n NaOH-Lösung versetzt und 1 Tropfen HBF_4 -Lösung zugegeben. In allen 3 Fällen war eine deutliche Fällung zu beobachten.

Fällung aus stark saurer Lösung.

15 ml Cetyl-Lösung wurden vorgelegt, 100 ml 2n Schwefelsäure zugegeben und mit 5 ml HBF_4 -Lösung (Standard I) versetzt. Dann wurde wie bekannt weiterverarbeitet. (10 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, 500 ml Meßkolben, 2 $\times$ je 200 ml Filtrat.)

Verbraucht wurden 2,65; 2,65; 2,38; 2,44 ml KMnO_4 -Lösung ($\text{Fn}/10 = 0,9894$) entsprechend 0,0136; 0,0136; 0,0108; 0,0106 g/ml HBF_4 .

Die Ergebnisse sind unbefriedigend. Es wurde zu wenig HBF_4 gefunden.

Fällung ohne Säurezusatz.

15 ml Cetyl-Lösung wurden vorgelegt, 100 ml Wasser zugegeben und mit 5 ml HBF_4 -Lösung versetzt. Dann wurde, wie bekannt weiterverarbeitet.

(10 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, 500 ml-Meßkolben, 250 ml Filtrat.)

Verbraucht wurden 4,00; 4,10; 4,10; 4,30; 4,18; 3,48*; 3,54* ml KMnO_4 -Lösung ($\text{Fn}/10 = 0,9894$) entsprechend 0,0187; 0,0193; 0,0193; 0,0208; 0,0200; 0,0212; 0,0217 g/ml HBF_4 .

Die Werte liegen jetzt bedeutend höher, sie sind aber weder untereinander gleichmäßig, noch kommen sie dem maximalen Wert 0,02162 g/ml HBF_4 zufriedenstellend nahe. Eine Beeinflussung der Löslichkeit des Niederschlages durch die Anwesenheit von Säure ist deutlich erkennbar. Da wir Borfluorwasserstoffsäure für unsere Versuche verwendeten, war die noch nicht quantitative Ausfällung wohl der durch den Umsatz gebildeten Salzsäure zuzuschreiben:

*Fällung aus nicht angesäuerter Lösung mit nachträglicher Neutralisation der gebildeten Salzsäure.*

15 ml Cetyl-Lösung wurden mit 100 ml Wasser und 5 ml HBF_4 -Lösung (Standard I) versetzt und gleich nach der Fällung mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert. Mit Hilfe von Universalindicatorpapier (Merck) wurde auf etwa $\text{pH} 7$ eingestellt. Danach wurde wie üblich weiterverarbeitet.

(10 ml 0,1 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, 500 ml-Meßkolben, 2 $\times$ je 200 ml Filtrat.)

Verbraucht wurden 3,50; 3,46; 3,50; 3,45 ml KMnO_4 -Lösung ($\text{Fn}/10 = 0,9894$) entsprechend 0,0214; 0,0210; 0,0214; 0,0210 g/ml HBF_4 .

Die Werte stimmten untereinander gut überein.

Durch Fällung in neutraler Lösung werden also die gleichmäßigsten und dem maximal möglichen Wert 0,02162 (S. 327) am nächsten kommenden Werte erreicht. Das Verfahren ist für die Bestimmung von HBF_4 durchaus geeignet.

* für 2 $\times$ 200 ml Filtrat.

Versuch einer direkten Titration der durch den Umsatz Cetyl-trimethylammoniumchlorid und Borfluorwasserstoffsäure gebildeten Salzsäure.

15 ml Cetyl-Lösung wurden mit 100 ml Wasser und 5 ml HBF_4 -Lösung (Standard I) versetzt und nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung (Methylorange gab keinen scharfen Umschlag) direkt mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert.

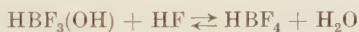
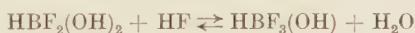
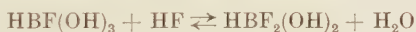
Verbraucht wurden 16,28; 16,22; 16,25 ml NaOH-Lösung (Fn/10 = 1,021) entsprechend 0,0282; 0,0281; 0,0282 g/ml HBF_4 .

Die gefundenen Werte überschreiten weitgehend den maximal möglichen Wert 0,02162 und stimmen mit den durch direkte Titration von HBF_4 in Versuch S. 328 gefundenen Werten überein. Es ist anzunehmen, daß neben der durch HBF_4 -Umsatz gebildeten Salzsäure auch noch restliche überschüssige H_3BO_3 aber auch Hydrolyseprodukte von HBF_4 mittitriert werden.

Bei der Reaktion der Flußsäure mit der Borsäure handelt es sich ja nicht allein um das Gleichgewicht,



sondern es treten bekanntlich Zwischenprodukte³ auf, die wohl durch Titration mit Natronlauge, aber nicht durch das Cetyl-trimethylammoniumchloridreagens erfaßt werden.



Es dürfte also bei einem, wenn auch noch so geringen Überschuß an H_3BO_3 nicht die gesamte HF in HBF_4 übergegangen sein, eine Tatsache, die schon im Versuch S. 334 zum Ausdruck kam. Der angeblich maximal mögliche Wert von 0,02162 g HBF_4 in 1 ml Lösung wurde nicht erreicht.

Die weiteren Versuche zeigen noch deutlicher den Einfluß von überschüssiger H_3BO_3 auf die HBF_4 -Bildung.

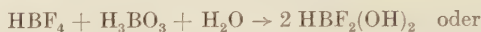
Bestimmung von HBF_4 bei Gegenwart größerer Mengen überschüssiger Borsäure.

125 ml HF-Lösung (S. 328) und 200 ml H_3BO_3 -Lösung (S. 328) wurden in einer Polyäthylenflasche zusammengeworfen. Die erhaltene HBF_4 -Standard-Lösung II sollte nach der Berechnung 0,01516 g/ml HF, 0,01903 g/ml H_3BO_3 bzw. maximal 0,01663 g/ml HBF_4 enthalten.

Bestimmung von HBF_4 durch Cetyl-fällung: 15 ml Cetyl-Lösung wurden in 400 ml Becherglas mit 100 ml Wasser und 5 ml HBF_4 -Lösung (Standard II) versetzt. Anschließend wurde das Gemisch von Lösung und Niederschlag mit 0,1 n Natronlauge (15,5 ml) neutralisiert (pH 7) und weiter wie üblich behandelt.

Verbraucht wurden 3,13; 3,14; 3,15; 3,13 ml KMnO_4 -Lösung (Fn/10 = 0,9897) entsprechend 0,0122; 0,0124; 0,0124; 0,0122 g/ml HBF_4 .

Aus den Analysendaten ist zu ersehen, daß ein Überschuß an H_3BO_3 keineswegs das gesamte HF in HBF_4 verwandelt, sonst wäre diese ja durch Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid ausgefällt worden und hätte den Wert 0,01663 gegeben. Wir nehmen an, daß der Überschuß an H_3BO_3 einen Teil von HBF_4 unter Rückbildung zu $\text{HBF}_3(\text{OH})$ oder $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ verbraucht:



Es könnte auch ein Stehenbleiben eines Teils der reagierenden Stoffe bei den Zwischenprodukten in Betracht kommen:



Störungen der HBF_4 -Bestimmung durch Fremd-Ionen.

Es wurde geprüft, wie weit Fremd-Ionen störende Fällungen mit Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid geben.

Kationen. Etwa 0,2—0,5 g der entsprechenden Salze wurden in etwa 20 ml Wasser gelöst und mit 1 ml Cetyl-Lösung versetzt.

Fällungen gaben nur Hg^{2+} , Ce^{4+} , Sn^{2+} .

Folgende Kationen gaben keine Niederschläge oder Trübungen: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+} , As^{3+} , UO_2^{2+} , NH_4^+ , Zr^{4+} .

Nicht untersucht wurden: Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , S.E. außer Ce^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Pt-Metalle, Ag^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , Tl^+ , Tl^{3+} , Pb^{2+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} .

Anionen. In wäßriger Lösung geben weiße Niederschläge: Meta-vanadat, Molybdat, Wolframat (mit Salzsäure angesäuert), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , Silicat (Wasserglas), Metaphosphat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ClO_3^- , ClO_4^- , J^- , JO_4^{3-} . Gefärbte Niederschläge geben: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (gelb), MnO_4^- (violett), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (gelb). Mit NO_3^- , sowie Br^- entstehen klare Gallert.

Die folgenden Anionen zeigten keine sichtbare Reaktion: Vanadat in 2 n NaOH- und in 2 n HCl-Lösung, Molybdat in 2 n NaOH-Lösung, Wolframat in 2 n NaOH-Lösung, ferner in wäßriger Lösung: CrO_4^{2-} , BO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCOO^- , CH_3COO^- , Citrat, Tartrat, CN^- , Silicat (Sodaschmelze), SiF_6^{2-} , HPO_4^{2-} , Antimonat, NO_2^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , Cl^- , BrO_3^- sowie auch H_2O_2 .

Analysenbeispiele.

Analyse von Borfluorwasserstoffsäure.

Material. Borfluorwasserstoffsäure 27° Be (Merck No. 171).

Gesamtborsäure. 10 ml der Lösung wurden im 500 ml-Meßkolben mit Wasser verdünnt und 2 $\times$ je 10 ml davon wie in Versuch S. 329 beschrieben analysiert. (250 ml-Meßkolben, 20 ml entnommen.)

Verbrauch 7,00; 6,95 ml NaOH-Lösung ($F_n/10 = 1,255$) entsprechend 0,337; 0,335 g/ml H_3BO_3 , Mittelwert: 0,336 g/ml H_3BO_3 .

Gesamtflußsäure. 10 ml der Lösung wurden im 100 ml-Meßkolben mit Wasser verdünnt und aus der Mikrobürette 4 $\times$ je 1 ml entnommen und wie in Versuch S. 328 beschrieben untersucht.

Verbrauch 18,3; 18,5; 18,4; 18,7 ml $Th(NO_3)_4$ -Lösung ($F_{HF} = 0,001984$), entsprechend 0,363; 0,367; 0,365; 0,370 g/ml HF, Mittelwert: 0,366 g/ml HF, maximal möglich 0,403 g/ml HBF_4 .

Aus den beiden Analysendaten ist ersichtlich, daß ein zur vollständigen Bildung von HBF_4 erforderliches Verhältnis von

$$\begin{array}{l} 4 \text{ HF} \quad \text{zu} \quad H_3BO_3, \\ 80,04 \text{ zu } 61,84 \\ \text{oder} \quad 1 \quad \text{zu } 0,774 \end{array}$$

in diesem Fall nicht vorlag. Das Verhältnis war:

$$\begin{array}{l} 366 \text{ zu } 336 \\ \text{oder} \quad 1 \text{ zu } 0,924. \end{array}$$

Wie sich der Überschuß an H_3BO_3 auf die Ausbildung von HBF_4 auswirkte, zeigte die folgende Bestimmung der Borfluorwasserstoffsäure nach dem Cetyltrimethyl-ammoniumchloridverfahren.

Bestimmung der tatsächlich vorhandenen HBF_4 nach der Cetyl-Methode. 0,5 ml HBF_4 der Merckschen Lösung wurden aus einer 10 ml-Mikrobürette in vorgelegte 20 ml Cetyl-Lösung in 100 ml Wasser eingetropft. Ein Verdünnen der Lösung vor der Fällung wurde absichtlich vermieden, um jegliche Hydrolyseerscheinungen auszuschalten. Nach dem Neutralisieren wurde wie üblich weiterverarbeitet. (10 ml 0,1 n $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung, 500 ml-Meßkolben, 250 ml Filtrat.)

Verbrauch: 4,30; 4,25; 4,14; 4,22; 4,18; 4,10; 4,12 ml $KMnO_4$ -Lösung ($F_n/10 = 0,9897$), entsprechend 0,296; 0,296; 0,284; 0,289; 0,288; 0,282; 0,282 g/ml HBF_4 . Mittelwert: 0,286 g/ml $HBF_4 = 70,8\%$ der gesamtöglichen Menge HBF_4 .

Analyse eines galvanischen HBF_4 -haltigen Bleibades.

*Bleibestimmung*². 10 ml wurden im 100 ml-Meßkolben mit Wasser verdünnt und 10 ml davon in einem 250 ml-Beecherglas mit 20 ml Salpetersäure (1 + 1) versetzt, auf etwa 200 ml verdünnt und bei 2 A unter Rühren bei 70° C etwa 1 Std lang elektrolysiert. Die Anode wurde danach mit Wasser abgespült und bei 280° C getrocknet und gewogen. Gefunden 0,1509; 0,1512 g PbO_2 , entsprechend 0,1307; 0,1309 g/ml Pb.

Gesamtborsäure. 10 ml wurden im 100 ml-Meßkolben mit Wasser verdünnt, davon 2 $\times$ je 5 ml entnommen und unter denselben Bedingungen wie auf Seite 329 und 336 beschrieben verarbeitet. (250 ml-Meßkolben, 20 ml entnommen.)

Verbrauch: 10,8; 10,6 ml 0,1 n Natronlauge ($F_n/10 = 1,000$), entsprechend 0,1673; 0,1642 g/ml H_3BO_3 . Mittelwert: 0,166 g/ml H_3BO_3 .

Gesamtflußsäure. 10 ml wurden im 100 ml-Meßkolben mit Wasser verdünnt, 4 $\times$ je 2 ml entnommen und wie auf Seite 328 und oben beschrieben, behandelt.

Verbrauch: 15,0; 14,8; 14,7; 14,4 ml $Th(NO_3)_4$ -Lösung ($F_{HF} = 0,001984$), entsprechend 0,149; 0,147; 0,146; 0,143 g/ml HF. Mittelwert: 0,146 g/ml HF.

Bestimmung der tatsächlich vorhandenen HBF_4 nach der Cetylmethode. 2 $\times$ je 1 ml wurden aus der Mikrobürette in vorgelegte 20 ml Cetyl-Lösung in 100 ml Wasser gegeben und mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert (pH 7) (Verbrauch etwa 25 ml).

Dann wurde wie im Versuch auf Seite 335 und 337 beschrieben weiterverarbeitet. (10 ml 0,1 n $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung, 500 ml-Meßkolben, 250 ml Filtrat.)

Verbrauch: 3,35; 3,35 ml $KMnO_4$ -Lösung ($F_n/10 = 0,9897$), entsprechend 0,1135; 0,1135 g/ml $HBf_4 = 71\%$ der maximal aus HF möglichen HBf_4 .

Zusammenfassung.

Im Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid wurde ein Reagens gefunden, welches die quantitative Bestimmung von Borfluorwasserstoffsäure neben Flußsäure und Borsäure gestattet.

Durch Anwendung einer überschüssigen Cetyl-trimethyl-ammoniumchloridlösung von bestimmtem Gehalt gelingt es, HBf_4 quantitativ als weißen kristallinen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{42}N) \cdot (BF_4)$ abzuscheiden, einer Verbindung, die gegenüber dem bisher gebräuchlichen Nitronborfluorid eine mehr als 10mal geringere Löslichkeit ($L_{20}^\circ: 0,0025$) aufweist.

Nach der Fällung wird ein gegebener, die Löslichkeit beeinflussender Säureüberschuß durch Neutralisation mit Alkalilauge unschädlich gemacht und durch leichtes Erwärmen auf etwa $60^\circ C$ und anschließendes Abkühlen eine gute Filtrierbarkeit des Niederschlages durch Umkristallisation erreicht.

Der Cetyl-trimethyl-ammoniumchloridüberschuß wird mit überschüssiger Kaliumcyanoferrat(II)-lösung von bestimmtem Gehalt in schwefelsaurer Lösung ausgefällt und der Überschuß an Cyanoferrat(II) wiederum mit Kaliumpermanganatlösung titriert und die Borfluorwasserstoffsäure errechnet.

Die Analysenmethode wurde mit Hilfe zweier Standardlösungen von HBf_4 , die aus HF und H_3BO_3 bestimmten Gehalts hergestellt waren, eingearbeitet, wobei es sich erwies, daß bei einem Borsäuregehalt, der das stöchiometrische Verhältnis 4 HF zu H_3BO_3 überschreitet, eine geringere Menge HBf_4 festgestellt wurde, als aus dem HF-Gehalt zu erwarten war. Erklärt wurde diese Tatsache mit der Bindung von HF an größere Mengen H_3BO_3 in Form der Zwischenverbindungen wie $HBf_3(OH)$, $HBf_2(OH)_2$ oder $HBf(OH)_3$.

Literatur.

- ¹ ASTM, C 169—43 (1946), Stand. Meth. of Chem. Anal. of Soda-Lime Glass, S. 26, 27. — ² Chemikerefachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Betriebsanalysen. Analyse der Metalle II, Bd. 1, S. 177 (1953). — ³ Gmelins Handb. der Anorganischen Chemie, Band Bor 13, 116 (1926) und Erg.-Bd. Bor 13, 90—96 (1954). — ⁴ HINTERMAIER, A.: Fette u. Seifen 52, 692 (1950). — ⁵ LANGE, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2107 (1926). — ⁶ SPECHT, F.: Quant. anorg. Analyse in der Technik (1953). — ⁷ WILKE-DÖRFURT, E., u. G. BALZ: Chemiker-Ztg. 76, 426 (1924); Z. Angew. Chem. 37, 712 (1924). — ⁸ WILKE-DÖRFURT, E., u. G. BALZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 115 (1927).

H.-J. SCHAACK, Frankfurt/Main W 13, Battelle-Institut, Wiesbadener Straße.

Bestimmung kleinster Nickelgehalte.

I. Mitteilung.

Von

W. OELSCHLÄGER.

(Eingegangen am 4. April 1955.)

Dimethylglyoxim, das TSCHUGAEFF⁹ als spezifisches Nickelreagens empfohlen und von BRUNCK¹ für die quantitative Bestimmung erprobt wurde, ist bis heute das empfindlichste Reagens für die Mikrobestimmung dieses Elements. Durch alkalische Oxydation von Ni^{II} erhält man bei Anwesenheit von Dimethylglyoxim ein orangerot bis violettrot gefärbtes Ni^{IV} -Dimethylglyoxim. Während FEIGL² nur von einer Komplexverbindung berichtet, fand HOOREMAN⁵ 2 Verbindungen. Danach enthält der orangerote Komplex auf 1 Atom Nickel 2 Moleküle und die violettrote Verbindung 4 Moleküle Dimethylglyoxim. In den dazwischenliegenden Relationen entstehen Mischungen der beiden Verbindungen. Im Gegensatz zu der sehr schwachen Färbung kleiner Gehalte Ni^{II} -Dimethylglyoxim ist diejenige von Ni^{IV} -Dimethylglyoxim so stark, daß Mengen von noch weniger als 1 μg erfaßt werden können.

A. Oxydation von Ni^{II} zu Ni^{IV} -Dimethylglyoxim.

Die meist angewandte Oxydation mit Bromwasser in ammoniakalischer Lösung hat verschiedene Nachteile und führt zu keinen neuen Ergebnissen. Hierbei werden zu der Nickel enthaltenden salzsauren Lösung 5 Tropfen Bromwasser und nach Hinzufügen von konz. Ammoniak bis zur Entfärbung 3—4 Tropfen im Überschuß und 0,5 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung gegeben. Nach SANDELL⁸ soll die entstehende Färbung innerhalb 5 min nach dem Anfärben gemessen werden, da die Farbintensität zunächst ziemlich schnell zunehmen und dann geringer werden soll. Entgegen diesem Befund, wonach bei Anwendung von 10 μg Nickel nach 23 Std nur noch 7,4 μg Ni colorimetrisch erfaßt werden konnten, stieg der scheinbare Gehalt nach unseren Messungen bei Anwendung derselben Mengen obiger Reagentien und in der gleichen Zeit stetig bis auf 11,7 μg Ni an. Nach dieser Zeit verblaßt die Lösung allmählich. Die Zunahme der Farbintensität rührt daher, daß sich nach Anfärben zunächst der orangerote Komplex bildet, der dann im Laufe der Zeit zum Teil in die violettrote Verbindung übergeht. Aus diesem Grunde beträgt die anfängliche Extinktion bei der Messung nur etwa

75% derjenigen, die nach untenstehender Arbeitsvorschrift erhalten wird. Ferner ist die Farbtintensität von der zugefügten Menge Brom und Ammoniak abhängig. Während sie bei sehr kleinen Gehalten Ammoniak oder Bromwasser allmählich geringer wird, nimmt sie bei größeren Überschüssen zu. So wurden bei der Oxydation von $10\text{ }\mu\text{g}$ Ni nach obenstehender Vorschrift und einem Ammoniaküberschuß von jedoch nur 1 Tropfen nach 20 Std nur noch $8,4\text{ }\mu\text{g}$ Ni colorimetrisch erfaßt. Nach Zugabe von 8 bzw. 15 Tropfen konz. Ammoniak wurde dagegen ein Nickelgehalt von $12,2$ bzw. $12,9\text{ }\mu\text{g}$ vorgetäuscht. Wegen ausgefälltem Dimethylglyoxim, das sich erst nach mehreren Stunden löst, muß die angefärbte Lösung filtriert werden.

In jüngster Zeit erschien eine Arbeit von FORSTER³ über die Nickelbestimmung in Pflanzenmaterialien. Diese Methode, die wesentlich bessere Ergebnisse liefert als die obige, ist eine Kombination der Extraktion des Nickels nach SANDELL⁸ und der Oxydation nach TER HAAR und WESTERVELD⁴. Danach wird Ni^{II} in $0,33\text{ n}$ salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von Natriumtartrat, Dimethylglyoxim und Natronlauge durch Kaliumpersulfat zu Ni^{IV} -Dimethylglyoxim oxydiert. Die Lösung wird nach 30 min und innerhalb von 2 Std gemessen.

Nach unseren Befunden ist das Ammoniumsalz der Peroxydischwefelsäure gegenüber dem Kaliumsalz auf Grund der stärkeren Oxydationswirkung und der über 10mal so großen Löslichkeit vorzuziehen. Außerdem erübrigt sich der Zusatz von Natriumtartrat, das zur schnelleren Farbbildung zugegeben wird. Dadurch kann die zu oxydierende Lösung auf 25 ml (an Stelle 50 ml) aufgefüllt werden, die Empfindlichkeit wird also auf das Doppelte erhöht. Wenn die folgenden Punkte beachtet werden, erhält man gegenüber der obigen Methode eine schnellere und außerdem eine wirklich konstante Färbung von Ni^{IV} -Dimethylglyoxim. Je nach den Versuchsbedingungen wird die orangerote oder violettrote Verbindung bzw. werden Mischungen dieser beiden Komplexe erhalten. Der Übergang von der einen in die andere Verbindung erstreckt sich über einen längeren Zeitraum, während dessen keine genaue Messung durchgeführt werden kann. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Oxydation so zu leiten, daß nur der farbtintensivere violettrote Komplex entsteht. Dies wird erreicht, wenn man zu der $0,5\text{ n}$ salzsaurer Lösung, mit welcher Nickel aus der Chloroformphase extrahiert wird, einen großen Überschuß von Dimethylglyoxim zugibt. Bei kleineren Gehalten dieses Reagenses wird die Farbbildung verzögert und man erhält zunächst eine Mischung der beiden Farbkomplexe. Die Lösung darf andererseits nicht zu stark alkalisch sein und keine zu großen Mengen Ammoniumpersulfat enthalten, da bei zunehmenden Anteilen dieser Reagentien die zunächst entstehende violettrote Verbindung in die orangerote übergeht. Ein sehr großer Überschuß von Ammoniumpersulfat bewirkt ferner, daß Di-

methylglyoxim im Laufe der Zeit zu einer gelben Verbindung oxydiert wird. Ein solcher Überschuß ist aber nicht notwendig, da bereits ein sehr geringer Persulfatgehalt ausreicht, um die Oxydation zu Ni^{IV} -Dimethylglyoxim schnell durchzuführen. Ferner zeigte sich, daß bereits durch Luftsauerstoff das in der 0,5 n salzsauren Lösung enthaltene Nickel nach Zugabe von 2 ml 2,5%iger Dimethylglyoximlösung und 1 ml 10 n Natronlauge zum violettroten Komplex oxydiert wird. So wurden bei Anwendung von 10 μg Nickel nach $1/4$ -, $1/2$ -, $3/4$ -, 1- bzw. $5/4$ -stündiger Wartezeit 7,2: 9,3: 9,7: 9,9 und 10,0 μg Nickel gefunden. Größere Gehalte Natronlauge verzögern die Farbbildung.

Unter Berücksichtigung obiger Befunde werden zur Oxydation von Ni^{II} - zu Ni^{IV} -Dimethylglyoxim zu der 0,5 n Salzsäure, mit welcher das im Chloroformextrakt enthaltene Ni^{II} -Dimethylglyoxim zersetzt wird, zunächst 2 ml 2,5%ige Dimethylglyoximlösung in n Natronlauge gegeben. Nach Umschwenken dieser Lösung versetzt man mit 1 ml 10 n Natronlauge und 0,3 ml 10%iger Ammoniumpersulfatlösung. Es ist wichtig, daß vor Zugabe der Natronlauge bereits Dimethylglyoxim in der Lösung ist, da andernfalls Nickel(II)-hydroxyd ausfällt und dadurch weniger als die Hälfte zu Ni^{IV} -Dimethylglyoxim oxydiert wird. Während sich nach Zugabe obiger Reagentien zu ausgefälltem und filtriertem Ni^{II} -Dimethylglyoxim nach einer gewissen Zeit quantitativ Ni^{IV} -Dimethylglyoxim bildet, wird demgegenüber ausgefälltes und filtriertes Nickel(II)-hydroxyd zum größten Teil zu Nickel(III)-hydroxyd oxydiert. Dieses ist sehr stabil und bildet mit den obigen Reagentien selbst nach langem Stehen kein Ni^{IV} -Dimethylglyoxim. — Nach etwa 10 min hat der violettrote Komplex sein Absorptionsmaximum erreicht. Die Färbung ist so stabil, daß selbst nach 4 Tagen noch dieselbe Extinktion gemessen wird. Auch 4-stündige Einwirkung von Sonnenlicht übt keinen Einfluß auf die Farbstärke aus. Ni^{IV} -Dimethylglyoxim sollte entgegen den meisten Angaben in der Literatur nicht bei 525—530 $m\mu$, sondern bei 460 $m\mu$ gemessen werden, da das Absorptionsmaximum bei dieser Wellenlänge liegt (Tab. 1). Für sämtliche Messungen wurde eine 5 cm-Küvette angewandt.

Tabelle 1. Absorption des violetten Ni^{IV} -Dimethylglyoxims bei Anwendung von 15 μg Ni und verschiedenen Wellenlängen.

Wellenlänge $m\mu$	Durchlässigkeit %	Wellenlänge $m\mu$	Durchlässigkeit %
420	33,2	480	20,8
430	27,8	490	21,7
440	23,5	500	23,5
450	20,8	510	26,5
460	20,3	520	29,8
470	20,5	530	34,1

Wie man aus Tab. 1 ersieht, wird die Empfindlichkeit der Bestimmung durch Messen bei der Wellenlänge 460 m μ ziemlich erhöht.

B. Extraktion des Nickels.

Bei der Extraktion des Nickels nach SANDELL⁸ müssen nach unseren Feststellungen einige wesentliche Punkte beachtet werden. Citrat wird als Komplexbildner für Fe, Al, Mn usw. wie bei SANDELL angewendet. Dann aber versetzt man die Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid. Die Zugabe dieses Reduktionsmittels ist wichtig, weil wir fanden, daß Ni^{II} auch in der Citrat und Dimethylglyoxim enthaltenden ammoniakalischen Lösung durch Luftsauerstoff zu Ni^{IV}-Dimethylglyoxim oxydiert wird. Die Bildung des vierwertigen Komplexes dauert wesentlich länger als in natronalkalischer Lösung, weil sich Dimethylglyoxim in Ammoniak schlechter löst. Durch zunehmende Gehalte an Ammoniak wird die Oxydation beschleunigt. Noch wesentlich stärker oxydierend wirken größere Mangangehalte (s. 2. Mitteilung)⁷. Da nun im Gegensatz zu Ni^{II}-Dimethylglyoxim der vierwertige Komplex durch Chloroform nicht extrahiert wird, führt Mangan ohne Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid zu erheblichen Nickelverlusten. Außerdem bewirkt die Zugabe dieses Reagens eine geringere Manganaufnahme im Chloroformextrakt. Hierzu wurden folgende Versuche durchgeführt:

In 2 Scheidetrichter wurde eine wäßrige Lösung von Mangan(II)-sulfat gegeben, die jeweils 200 mg Mn enthielt. Obwohl dieses Präparat den Reinheitsgrad pro analysi hatte, waren dort 6,9 mg% Nickel enthalten. Eine dieser Lösungen wurde mit 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt. Dann gab man in beide Scheidetrichter 10 ml 20%ige Natriumcitratlösung zu, machte mit Ammoniak alkalisch und stellte nach Zugabe von Dimethylglyoxim jeweils 3 Chloroformextrakte her. Diese wurden hierauf mit 0,5 n Salzsäure ausgeschüttelt, ohne vorher mit verdünnter Ammoniaklösung auszuwaschen. Dann erfolgte Zugabe von Dimethylglyoxim und Oxydation mit Ammoniumpersulfat in natronalkalischer Lösung. Nach 1-tägigem Stehen und Abfiltrieren von ausgefallenem MnO(OH)₂ ergab sich, daß im 1. Chloroformextrakt der mit Hydroxylaminhydrochlorid versetzten Lösung wesentlich mehr Nickel enthalten war, als in der Lösung ohne diesen Zusatz. Auch in den beiden nächsten Extrakten war Mangan enthalten, wobei jedoch diejenigen Lösungen, zu denen kein Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt wurde, etwas stärker gelb gefärbt waren bzw. am folgenden Tag etwas mehr ausgefallenes MnO(OH)₂ enthielten. Die gleichen Versuche wurden mit Eisen(III)-chloridlösungen durchgeführt, die jeweils 200 mg Fe enthielten. Auch das Eisenchloridpräparat enthielt etwas Nickel. Obwohl auch diese Chloroformextrakte nicht mit verdünnter Ammoniaklösung ausgewaschen wurden, trat nach sorgfältigem Ablassen

des 1. Extraktes und Oxydation lediglich Ni^{IV} -Dimethylglyoxim, aber kein $\text{Fe}(\text{OH})_3$, auf. Die beiden anderen Auszüge waren dagegen vollkommen farblos. In die Chloroformextrakte geht also im Gegensatz zu Mangan kein Eisen. Außerdem genügt zur Extraktion des Nickels ein einmaliges Ausschütteln mit Chloroform vollständig. Der Extrakt muß insbesondere bei Anwesenheit von Mangan gründlich mit verdünnter Ammoniaklösung ausgewaschen werden. Während bei Anwesenheit kleiner Mn-Gehalte (biologische Substanzen usw.) ein 2maliges Ausschütteln des Chloroformextrakts mit Ammoniaklösung (1:50) ausreicht, wobei gleichzeitig das im Chloroform gelöste Phenolphthalein entfernt wird, muß bei größeren Mn-Gehalten mit einer verdünnteren Ammoniaklösung und außerdem öfter ausgeschüttelt werden (siehe 2. Mitteilung)⁷. Es ist nicht erforderlich, den Chloroformextrakt 2mal mit 0,5 n Salzsäure auszuschütteln, da die Zersetzung von Ni^{II} -Dimethylglyoxim in dieser Lösung schnell vor sich geht. Wie Tab. 2 zeigt, wird die Messung sowohl bei den Wellenlängen 460 $\text{m}\mu$ als auch 520—530 $\text{m}\mu$ von bereits kleinsten Mn-Gehalten, die aus dem Chloroformextrakt nicht entfernt werden, beeinträchtigt.

Tabelle 2. Störung der Nickelbestimmung bei Anwesenheit von Mangan in der 0,5 n salzsauren Lösung.

Angewandt $\mu\text{g Mn}$	Durchlässigkeit bei 460 $\text{m}\mu$ in %	Durchlässigkeit bei 525 $\text{m}\mu$ in %
0	34,6	47,5
1	33,8	46,8
3	32,3	45,7
6	29,7	43,9
10	26,4	41,7

C. Ausführung der Nickelbestimmung.

Zum Ausschütteln der Lösungen bewährt sich am besten ein in 100 ml eingeteilter Reagensglasscheidetrichter. Dadurch läßt sich das sehr unangenehme Pipettieren des Chloroforms vermeiden. Nach Ablassen der Chloroformextrakte wird jeweils mit wenig Chloroform nachgespült. Ferner muß noch erwähnt werden, daß die Scheidetrichter nach dem Ablassen der Extrakte gründlich mit Wasser gespült werden müssen.

Reagentien: Für die Analysen ist es gewöhnlich nicht erforderlich, bidestilliertes Wasser zu verwenden. Im Eindampfdruckstand von 1 Liter destilliertem Wasser wurde kein Nickel gefunden.

1. 20% ige Natriumcitratlösung. Sollte im Natriumcitrat Nickel vorhanden sein, muß dies zuvor entfernt werden. Hierzu werden zu 200 ml Natriumcitratlösung 2 ml 1% ige alkoholische Dimethylglyoximlösung, 15 Tropfen konz. Ammoniak und 20 ml Chloroform gegeben. Nach 2—3 min langem Schütteln läßt man das Chloroform ab und spült mit wenig Chloroform nach. Die Lösung ist nunmehr vollkommen Ni-frei.

2. Standardlösung: 0,4050 g Nickel(II)-chlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wird im 1000 ml-Meßkolben in Wasser gelöst und damit zur Marke aufgefüllt. 1 ml der Lösung

enthält $100\text{ }\mu\text{g}$ Ni. Von dieser Lösung pipettiert man 10 ml in einen 1000 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (1 ml entspricht dann $1\text{ }\mu\text{g}$ Ni).

Außerdem werden benötigt: 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 0,1%ige Lösung von Phenolphthalein in Äthylalkohol, verd. Ammoniaklösung (1:50), je 1%ige Dimethylglyoximlösung in Äthylalkohol und in 1 n Natronlauge, 10 n Natronlauge, 10%ige Ammoniumpersulfatlösung.

Bestimmung: Einen aliquoten Teil der salzsauren Lösung pipettiert man in einen Reagensglasscheidetrichter und gibt 10 ml 20%ige Natriumcitrat-, 2 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochlorid- und 2 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung zu. Dann versetzt man mit 1–2 Tropfen 0,1%iger Phenolphthaleinlösung, neutralisiert mit konz. Ammoniak bis zum Umschlag und versetzt mit 3 Tropfen im Überschuß. Bei Trübung der Lösung gibt man bis zur Klärung noch etwas Natriumcitratlösung zu. Hierauf füllt man mit Wasser bis etwa 60 ml auf und gibt 20 ml Chloroform zu. Nach 2 min langem kräftigem Schütteln, wofür sich eine Schüttelmaschine sehr gut eignet, läßt man das Chloroform in einen zweiten Scheidetrichter ab, gibt hierzu 10 ml Ammoniaklösung (1:50) und schüttelt etwa $\frac{3}{4}$ min kräftig. Dieses Auswaschen wird noch einmal wiederholt. Zum Chloroformextrakt gibt man 15 ml 0,5 n Salzsäure und schüttelt $1\frac{1}{2}$ min. Nach Ablassen der salzsauren Lösung in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben und Auswaschen des Scheidetrichters mit 2 mal 1 ml Wasser werden 2 ml 2,5%ige Dimethylglyoximlösung in n Natronlauge, ferner 1 ml 10 n Natronlauge und 0,3 ml 10%ige Ammoniumpersulfatlösung zugegeben. Hierbei wird die Lösung nach jeweiliger Zugabe der Oxydationsreagentien etwas umgeschüttelt. Dann bringt man die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, füllt diesen nach etwa 10 min mit Wasser auf, durchmischt und mißt die Farbintensität in einer 5 cm-Küvette bei $460\text{ m}\mu$. — Bei Anwesenheit von mehr Nickel als dem höchsten Eichpunkt entspricht, wird die oxydierte Lösung ebenfalls etwa 10 min im 50 ml-Erlenmeyer-Kolben stehen gelassen und dann in einen 50 ml- bzw. 100 ml-Meßkolben gebracht. Da bei der doppelten bzw. 4-fachen Verdünnung mit Wasser ein Fehler von 0,15 bzw. $0,6\text{ }\mu\text{g}$ Ni entsteht, müssen nach Verdünnen der angefärbten Lösung mit Wasser die doppelten bzw. 4-fachen Mengen 2%ige Dimethylglyoximlösung, 10 n Natronlauge und 10%ige Ammoniumpersulfatlösung zugegeben werden. Dann füllt man den Meßkolben vollends mit Wasser bis zur Marke auf. Da die Farbstärke des violettroten Ni^{IV} -Dimethylglyoximkomplexes tagelang konstant bleibt, kann die Lösung noch nach Tagen gemessen werden.

Zur Aufstellung der Eichkurve dient die obige Standardlösung, bei der 1 ml $1\text{ }\mu\text{g}$ Ni entspricht. Von dieser Lösung werden 1, 3, 6, 10 und 15 ml entnommen und ohne Extraktion sofort oxydiert (vgl. Tab. 3).

D. Prüfung der Methode an einer synthetischen Lösung der gewöhnlichen Mineralbestandteile eines Heus⁶.

Hierzu wurde eine Lösung bereitet, die im Liter 9,4 g Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$), 6,6 g Kaliumchlorid, 3,7 g Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$), 2,3 g Monokaliumphosphat, 0,38 g Natriumchlorid, 0,14 g Eisen(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$), 0,19 g Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$) und 0,06 g Mangan(II)-sulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$) nebst 40 ml konz. Salzsäure enthält. Dies entspricht einem Heu mit 2,5% K_2O , 1,2% CaO , 0,6% P_2O_5 , 0,38% MgO , 0,1% Na_2O , 0,02% Fe_2O_3 , 0,02% Al_2O_3 und 0,01% MnO .

Wie man aus Tab. 3 ersieht, liegen die bei b gefundenen Werte durchschnittlich um $1,4\text{ }\mu\text{g}$ höher als die unter a erhaltenen Zahlen. Deshalb wurden die für die Bestimmung angewandten Reagentien auf Nickel

untersucht. Dabei ergab sich, daß in den bei der Analyse angewandten 10 ml 20%iger Natriumcitratlösung der gesamte Ni-Mehrgesamtgehalt enthalten ist. Nach Entfernung des Nickels aus diesem Reagens waren die Lösungen ohne Nickelzusatz vollkommen farblos. In dem für diese

Tabelle 3. *Aufstellung der Eichkurve nach vorstehender Methode und deren Prüfung an einer synthetischen Heulösung.*

Angewandt $\mu\text{g Ni}$	a Oxydation ohne Extraktion $\mu\text{g Ni}$	b Oxydation mit Extraktion gefunden $\mu\text{g Ni}$		c Oxydation mit Extraktion 25 ml synth. Heulösung gefunden $\mu\text{g Ni}$	
			Differenz b—a $\mu\text{g Ni}$		Differenz c—a $\mu\text{g Ni}$
0	0	1,45	1,45	1,87	1,87
1	1	2,40	1,40	2,85	1,85
3	3	4,37	1,37	4,83	1,83
6	6	7,42	1,42	7,75	1,75
10	10	11,35	1,35	11,70	1,70
15	15	16,42	1,42	16,80	1,80

Analysen angewandten p.a. Natriumcitrat wurden 71 $\mu\text{g}\%$ Nickel gefunden. Ferner ersieht man aus der obigen Tabelle, daß die in der synthetischen Heulösung gefundenen Werte durchschnittlich um 1,8 μg höher sind als die zugesetzte Menge. Demzufolge sind in 25 ml dieser Lösung trotz Anwendung von p.a. Chemikalien etwa 0,4 μg Nickel enthalten.

Es ist demnach immer ratsam, vor der Untersuchung der Proben eine Leerbestimmung durchzuführen.

Literatur.

¹ BRUNCK, O.: Z. angew. Chem. **20**, 1844 (1907); **27**, 315 (1914). — ² FEIGL, F.: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 758 (1924). — ³ FORSTER, W. A.: Analyst (London) **78**, 560 (1953); vgl. diese Z. **143**, 145 (1954). — ⁴ TER HAAR, K., u. W. WESTERVELD: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 71 (1948). — ⁵ HOOREMAN, M.: Anal. chim. Acta **3**, 635 (1949); vgl. diese Z. **134**, 55 (1951/52). — ⁶ NYDAHL, F.: diese Z. **116**, 315 (1939). — ⁷ OELSCHLÄGER, W.: diese Z. **146**, 346 (1955). — ⁸ SANDELL, E. B., and R. W. PERLICH: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 309 (1939). — SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. S. 339, 1944. — ⁹ TSCHUGAEFF, L.: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2520 (1905).

Dr. W. OELSCHLÄGER, Stuttgart-Hohenheim,
Inst. für Tierernährungslehre an der Landwirtschaftl. Hochschule.

Aus dem Institut für Tierernährungslehre a. d. Landw. Hochschule Hohenheim
(Direktor: Prof. Dr. Dr. W. WÖHLBIER).

Bestimmung kleinster Nickelgehalte in mangan- und eisenreichen Substanzen.

II. Mitteilung.

Von

W. OELSCHLÄGER.

(Eingegangen am 4. April 1955.)

In der Literatur wird immer wieder berichtet, daß bei der Bestimmung kleinster Nickelgehalte mit Dimethylglyoxim bereits wenige Milligramm Mangan und Eisen trotz Chloroformextraktion störend wirken. Während in der ersten Mitteilung¹ eine sehr genaue und empfindliche Nickelbestimmungsmethode mit Dimethylglyoxim beschrieben wurde, soll in dieser Arbeit gezeigt werden, daß selbst große Eisengehalte keinen Einfluß auf die Bestimmung ausüben. Ferner wird angegeben, unter welchen Bedingungen die Methode für die Nickelbestimmung in Mn-reichen Substanzen angewandt werden kann. Schließlich wird der Einfluß von Kupfer unter verschiedenen Bedingungen geprüft, das mit Dimethylglyoxim einen schwarzen Komplex bildet.

A. Bestimmung kleinster Nickelgehalte in Manganlösungen.

Für die folgenden Versuche wurde ein p.a. Mangan(II)-sulfat benutzt, in dem nur 24 $\mu\text{g}\cdot\%$ Nickel enthalten waren.

Wie bereits in der ersten Mitteilung¹ berichtet, ist es bei Anwesenheit von Mangan erforderlich, Hydroxylaminhydrochlorid als Reduktionsmittel zu der zu extrahierenden Lösung zu geben. Während bei kleineren Mn-Gehalten 2 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung ausreichen, müssen zu einer Lösung, die viel Mangan enthält, mindestens 5 ml zugegeben werden. Dieses Reduktionsmittel verhindert, wie bereits in der ersten Mitteilung¹ erwähnt, daß Nickel in der natriumcitrat- und dimethylglyoximhaltigen, ammoniakalischen Lösung durch Luftsauerstoff zu einem geringen Teil zum violettroten Ni^{IV} -Dimethylglyoximkomplex oxydiert wird. Durch steigende Gehalte Ammoniak und besonders Mangan nimmt diese Oxydation zu. Da sich Ni^{IV} - im Gegensatz zu Ni^{II} -Dimethylglyoxim in Chloroform nicht löst, ergeben sich ohne Zugabe des Reduktionsmittels Ni-Verluste. So wurden in einer 200 mg Mangan und 10 μg Nickel enthaltenden Lösung, die außerdem 10 ml 20%ige Natriumcitrat-, 2 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung und über die Neutralreaktion hinaus 3 Tropfen konz. Ammoniak

im Überschuß enthielt, ohne Hydroxylaminhydrochloridzugabe nur 6,7 μg Nickel gefunden. Nach Zusatz von 2 ml bzw. 5 ml des Reduktionsmittels ergaben sich die richtigen Nickelwerte (9,6 μg bzw. 10,0 μg Ni). Die Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid bewirkt außerdem eine geringere Mn-Aufnahme in den Chloroformextrakt (s. Mitteilung 1)¹. Da diese andererseits durch zunehmende OH^- -Konzentration erhöht wird, soll man nach Neutralisation der Lösung mit konz. Ammoniak nicht mehr als 2—3 Tropfen davon im Überschuß zugeben. Trotzdem enthält der Chloroformextrakt stets kleine Mengen Mangan. Um diese quantitativ zu entfernen, schüttelt man den Extrakt mindestens 3mal mit verdünnter Ammoniaklösung (1:200) aus. Schon bei einem Gehalt von nur 1 μg Mangan in der schließlich erhaltenen 0,5 n salzsauren Lösung wird die Bestimmung des Nickels beeinträchtigt (vgl. 1. Mitteilung)¹. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Scheidetrichter insbesondere nach Ablassen des 1. Extraktes sauber mit Wasser zu spülen. Bei der Untersuchung Mn-reicher Substanzen darf die Waschlösung keine zu große OH^- -Konzentration haben. So wurden bei Zugabe von 200 mg Mangan, 10 μg Nickel und 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung zu den anderen oben erwähnten Lösungen beim Auswaschen der Chloroformextrakte mit Ammoniaklösungen 1:10, 1:50 und 1:200 Nickelgehalte von 8,1 μg , 9,8 μg und 10,0 μg wiedergefunden. Die niedrigeren Werte in den stärker alkalischen Lösungen werden folgendermaßen erklärt: Wie Versuche ergaben, wird vom Chloroform kein Hydroxylaminhydrochlorid aufgenommen. Andererseits ist dort, wie bereits oben erwähnt, stets noch Mangan und neben Ni^{II} -Dimethylglyoxim ein gewisser Teil des überschüssigen Dimethylglyoxims enthalten. Dadurch wird bei zunehmender OH^- -Konzentration der Waschlösung ein Teil des Ni^{II} -Dimethylglyoxims zum 4-wertigen Komplex oxydiert, der auf Grund seiner Unlöslichkeit in Chloroform mit der Waschlösung entfernt wird.

Es ist nicht gleichgültig, ob Dimethylglyoxim vor oder nach der Neutralisation mit konz. Ammoniak zugegeben wird. Dies zeigen folgende Versuche. Lösungen mit 200 mg Mangan und 10 μg Nickel wurden mit 10 ml 20%iger Natriumcitrat-, 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochlorid- und 2 Tropfen 0,1%iger Phenolphthaleinlösung versetzt. Dann wurden 2 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung zugegeben, und zwar a) vor der Neutralisation mit konz. Ammoniak und Zufügen eines Überschusses von 3 bzw. 20 Tropfen, b) nach der Neutralisation und Zufügen des Überschusses von 3 bzw. 10 Tropfen konz. Ammoniak.

Während bei a) die zugegebenen 10 μg Nickel in jedem Fall genau wiedergefunden wurden, konnten bei b) nur noch 8,6 bzw. 7,8 μg Nickel nachgewiesen werden.

Für die folgenden Versuche diente ein mit Nickel verunreinigtes Mangan(II)-sulfat, dessen Lösung man teils ohne Zusatz, teils nach Zufügen von 10 μg Nickel untersuchte. Man verfuhr dabei nach der in der 1. Mitteilung (S. 342, 343) gegebenen Vorschrift mit dem Unterschiede, daß man 5 ml 10%ige $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung anwandte und den Chloroformextrakt 3mal mit je etwa 10 ml Ammoniaklösung 1:200 schüttelte (statt 2mal mit 10 ml Ammoniaklösung 1:50).

Tabelle 1. *Nickelbestimmung in einem Ni-haltigen $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Präparat.*

Angewandt mg Mn	a Zugegeben $\mu\text{g Ni}$	b Gefunden $\mu\text{g Ni}$	Differenz b—a $\mu\text{g Ni}$
50	10	24,1	14,1
100	10	38,0	28,0
50	0	14,0	14,0
100	0	27,9	27,9

Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse. Man erkennt, daß die Bestimmung des Nickels durch größere Mn-Gehalte nicht gestört wird. Sowohl die zu den Lösungen gegebenen 10 μg Nickel, als auch die im Mangan enthaltenen Ni-Gehalte werden quantitativ wiedergefunden.

Tabelle 2. *Nickelbestimmung in einem Ni-haltigen $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Präparat.*

Angewandt mg Fe	a Zugegeben $\mu\text{g Ni}$	b Gefunden $\mu\text{g Ni}$	Differenz b—a $\mu\text{g Ni}$
50	10	14,5	4,5
100	10	19,1	9,1
200	10	28,1	18,1
50	0	4,6	4,6
100	0	9,1	9,1
200	0	18,2	18,2

B. Bestimmung kleinster Nickelgehalte in Eisenlösungen.

Wie man aus Tab. 2 ersieht, wird die Ni-Bestimmung nach obiger Methode auch durch große Eisengehalte nicht gestört. Für die Versuche wurde eine Eisen(III)-chloridlösung verwandt, der man die in Tab. 2 angeführten Eisenmengen zusetzte. Die Ni-Bestimmung erfolgte wie oben, jedoch unter Zusatz von nur 2 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung. Außerdem genügt bei reinen Eisenlösungen ein 2maliges Auswaschen des Chloroformextraktes mit je etwa 10 ml Ammoniaklösung 1:200. Da die Färbung größerer Eisenmengen in der ammoniakalischen, citrathaltigen Lösung so stark ist, daß man den Umschlag mit Phenolphthalein nicht erkennen kann, neutralisiert man unter Verwendung von Indikatorpapier.

Wie man aus Tab. 2 ersieht, werden bei Anwendung der doppelten bzw. 4-fachen Eisengehalte die entsprechenden, darin enthaltenen Ni-Mengen wiedergefunden. Außerdem wird der Nickelgehalt bei den Versuchen, zu denen zusätzlich 10 μg Nickel gegeben wurden, um diesen Betrag erhöht. Zum weiteren Beweis, daß selbst große Eisengehalte nicht stören, wurde eine 400 mg Eisen enthaltende Lösung mit Natriumcitrat- und Dimethylglyoximlösung versetzt, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Zu dieser nunmehr Ni-freien Lösung wurden hierauf 10 μg Nickel gegeben und dann der gesamte Analysengang durchgeführt. Dabei ergab sich dieselbe Extinktion wie bei 10 μg Nickel ohne Eisenzusatz.

C. Einfluß von Kupfer.

Im Gegensatz zu Eisen und Mangan bildet Kupfer mit Dimethylglyoxim einen Komplex. Zur Untersuchung der hierdurch hervorgerufenen Störung, wurden zunächst zu 15 ml 0,5 n Salzsäure, durch welche das im Chloroformextrakt enthaltene Ni^{II} -Dimethylglyoxim zersetzt wird, verschiedene Kupfermengen zugegeben (Tab. 3). Dann wurden diese Lösungen wie oben mit 2 ml 1%iger Dimethylglyoximlösung in n Natronlauge, 1 ml 10 n Natronlauge und 0,3 ml 10%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt. Das hierfür angewandte Kupfersulfat erwies sich als vollkommen Ni-frei.

Tabelle 3. Nickelbestimmung in Anwesenheit von Kupfer in 0,5 n salzsaurer Lösung.

Angewandt $\mu\text{g Cu}$	Angewandt $\mu\text{g Ni}$	Vorgetauschte Ni-Gehalte μg
0	10	10,0
5	10	10,0
10	10	10,1
20	10	10,2
40	10	10,4
60	10	10,8
80	10	11,1
100	10	11,9

Wie man aus Tab. 3 ersieht, ist der durch die Anwesenheit von Kupfer in der 0,5 n salzsaurer Lösung bedingte Fehler nicht so groß wie in Anwesenheit von Mangan (1. Mitteilung)¹. Während z. B. bei Anwesenheit von je 10 μg Cu und Ni nach der Oxydation ein Ni-Gehalt von 10,1 μg gefunden wird, beträgt dieser Wert bei Anwesenheit von je 10 μg Mn und Ni 12,6 μg .

Bei der Extraktion des Nickels haben bis zu 5 mg Kupfer keinen Einfluß auf die Ni-Bestimmung, wenn 10 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu der zu extrahierenden Probelösung gegeben werden (Tab. 4). Die doppelte Menge des Reduktionsmittels ergibt denselben

Wert. Bei Zugabe kleinerer Gehalte Hydroxylaminhydrochloridlösung wird dagegen ein höherer Ni-Gehalt vorgetäuscht bzw. die Bestimmung durch kleinere Mengen Kupfer gestört.

Tabelle 4. *Einfluß des Kupfers auf die Nickelbestimmung bei wechselnden Zugaben 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und Anwendung der Chloroformextraktion.*

Angewandt $\mu\text{g Cu}$	Angewandt $\mu\text{g Ni}$	Hydroxylaminhydrochloridlösung, 10%ig ml	Vorgetäuschte Ni-Gehalte μg
20	10	2	14,8
20	10	5	11,8
20	10	10	11,1
20	10	20	11,1
10	10	10	10,7
10	10	20	10,6
5	10	2	10,8
5	10	5	10,3
5	10	10	10,0

D. Bestimmung des Nickels bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen Eisen, Mangan und Kupfer.

Für diese Untersuchungen wurden je 10 μg Nickel zu den Lösungen

a) 100 mg Mangan plus 100 mg Eisen und

b) 100 mg Mangan plus 100 mg Eisen plus 5 mg Kupfer

gegeben und die Bestimmung wie bei A beschrieben durchgeführt. Beim Versuch a) wurden 10 ml und beim Versuch b) 20 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zugegeben. Außerdem wurde das Ausschütteln des Chloroformextraktes mit je 10 ml Ammoniaklösung 1:200 fünfmal durchgeführt. Unter Berücksichtigung dieser Punkte wurden die zu den Lösungen a) und b) gegebenen 10 μg Nickel wiedergefunden.

Die Ni-Bestimmungsmethode wird also selbst durch gleichzeitig anwesende große Mengen Mangan und Eisen und kleinere Gehalte Kupfer nicht gestört, so daß sich das Verfahren zur Bestimmung kleinster Ni-Gehalte in *Manganerzen, Stahl, Gußeisen* usw. eignen dürfte.

Einfluß von Kobalt auf die Nickelbestimmung. Aus einer Kobaltsalzlösung wurde das darin enthaltene Nickel durch Chloroformextraktion entfernt. Der so gereinigten Lösung, die 5 mg Co enthielt, wurden 10 μg Nickel zugefügt, worauf man den beschriebenen Analysengang durchführte. Dabei ergab sich dieselbe Extinktion wie bei 10 μg Ni ohne Co-Zusatz. Die Bestimmungsmethode wird also auch durch diese Kobaltmenge nicht gestört.

Literatur.

¹ OELSCHLÄGER, W.: diese Z. **146**, 339 (1955).

Dr. W. OELSCHLÄGER, Stuttgart-Hohenheim,
Inst. für Tierernährungslehre an der Landwirtsch. Hochschule.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Zur Vorbereitung von Wasserproben für die Deuteriumanalyse im Massenspektrometer schlagen F. P. CHINARD und Th. ENNS¹ an Stelle der Reduktion mit Methylmagnesiumjodid, Zinkdiäthyl oder der üblichen Zinkreduktion unter Verwendung einer TOEPLER-Pumpe die Reduktion mit Zinkstaub im geschlossenen Rohr vor. — *Arbeitsweise.* Ein einseitig geschlossenes Rohr wird mit etwa 2 g Zinkstaub und etwas Pyrexglaswolle gefüllt, die ein Mitreißen des Zinkstaubes in das Massenspektrometer-Gaseinlaßsystem verhindern soll. Ungefähr 5 cm vom Zinkstaub läßt man das Rohr zu einer dickwandigen Capillare zusammenfallen. Die Röhre wird über Nacht am Vakuum bei 120° C ausgeheizt und über CaCl₂ getrocknet. Sodann füllt man nicht mehr als 0,01 ml des zu analysierenden Wassers ein und schließt das Substanzröhrchen an einen Dreiweghahn an, der an seinen beiden anderen Schenkeln ein Chlorcalciumrohr und einen Vakuumanschluß trägt. Zuerst wird das Substanzröhrchen mit dem Calciumchloridrohr verbunden, um die atmosphärische Feuchtigkeit, die beim Einfüllen eingedrungen ist, zu entfernen, dann wird die Wasserprobe mit Trockeneis eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. In 1 Std können 20 Proben präpariert werden. Die abgeschmolzenen Röhrchen, die einen Inhalt von etwa 10 ml haben, werden, jedes in einem passenden Messingrohr, in einem geeigneten Ofen 30 min auf $400 \pm 10^\circ \text{C}$ erhitzt und dann darin langsam abgekühlt. Die Glasröhrchen stehen jetzt unter erheblichem Druck (bis zu 24 at) und können in das Massenspektrometer-Gaseinlaßsystem eingebracht werden. Das Öffnungsverfahren ist nicht erwähnt. Beleganalysen mit bis zu 6,25 Atom-% Deuterium zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten. J. RASCH.

Die für die Präzisionsbestimmung von D₂O in D₂O/H₂O-Gemischen notwendige, sehr sorgfältige Ausführung der Dichtebestimmung beschreiben L. SILVERMAN und W. BRADSHAW². Zur Durchführung dienen zwei Vakuummantelpyknometer. Geeicht wird bei Proben mit 75–100% D₂O mit hochprozentigem D₂O, bei solchen mit 0–25% D₂O mit dest. Wasser und bei 25–75% D₂O mit Zwischenstandarden. — Die sorgfältig gereinigten und getrockneten Pyknometer werden unter genauer Beachtung der Temperatur ($25 \pm 0,2^\circ \text{C}$) mit der Probe- und der Eichlösung gefüllt. Sodann wird der Gewichtsunterschied zwischen dem mit Probelösung und dem mit Eichlösung gefüllten Pyknometer ermittelt (mindestens 3 Bestimmungen; Mittelwert M_1). Anschließend leert man die Pyknometer, reinigt und trocknet sie und füllt nun dasjenige mit Probelösung, in dem vorher Eichlösung war und umgekehrt. Man bestimmt wieder mindestens 3mal den Gewichtsunterschied (Mittel M_2), wobei man jedes Pyknometer auf die gleiche Waagschale stellt wie bei der vorhergehenden Bestimmung. Die Berechnung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

¹ Analyt. Chemistry **25**, 1413–1414 (1953). Johns Hopkins Univ., School of Med., Baltimore, Md. (USA).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 68–77 (1954). North Amer. Aviation Inc., Downey, Calif. (USA).

$$1. \text{ bei hohem D}_2\text{O-Gehalt: Atom-\% D} = \frac{927,35 \left[\left(\frac{M_1 - M_2}{V_1 + V_2} \right) + d_D - d_o \right]}{1 - 0,0329 \left[\left(\frac{M_1 - M_2}{V_1 + V_2} \right) + d_D - d_o \right]}$$

$$2. \text{ bei geringem D}_2\text{O-Gehalt: Atom-\% D} = \frac{927,35 \left[\left(\frac{M_1' - M_2'}{V_1 + V_2} \right) \right]}{1 - 0,0329 \left[\left(\frac{M_1' - M_2'}{V_1 + V_2} \right) \right]}$$

$$3. \text{ Vol.-% D}_2\text{O} = \frac{d - d_o}{d_D - d_o}. \text{ Dabei bedeuten: } d = \text{Dichte der Probelösung;}$$

d_o = Dichte von dest. Wasser bei 25,00° C = 0,99707; d_D = Dichte des D₂O-Standards; V_1 und V_2 = geeichte Volumina der Pyknometer; M_1 und M_2 siehe oben; M_1' und M_2' entsprechend für niederen D₂O-Gehalt. — Der durchschnittliche Fehler beträgt $\pm 0,02$ Atom-% Deuterium. F. WEIGEL.

Für die Natriumbestimmung in Gegenwart von Kaliumsalzen empfiehlt K. S. ČEŠEV¹ die Fällung als *Natriumantimonat* in wäßrig-alkoholischer, schwach alkalischer Lösung. Im Niederschlag wird der Antimongehalt jodometrisch bestimmt. Bei einem Mengenverhältnis K:Na ≤ 50 enthält die Fällungslösung 24–25% Alkohol. Man kann dabei 0,4–3,5 mg Na erfassen. Bei K:Na < 100 verwendet man 30%ige alkoholische Lösung und erfäßt 0,2–1,5 mg Na. Bei K:Na > 100 wird zunächst KCl zum Teil mit Äthanol ausgefällt (1 ml Probelösung + 3 bis 4 ml Äthanol). — *Ausführung.* Die Alkalichloride (gegebenenfalls nach Entfernung störender Ionen mit NH₃, (NH₄)₂CO₃ und Abrauchen der Ammoniumsalze) werden mit einem gemessenen Volumen ammoniakalischer Oxidlösung (siehe unten) versetzt. Nach 5–10 min langem Erhitzen auf 50–60° C zentrifugiert man, versetzt 1 ml der überstehenden klaren Lösung mit 5 ml (nötigenfalls mit 7,5 ml) konzentrierter KSb(OH)₆-Lösung (4,5–4,6 g/l KSb(OH)₆ + 0,3–0,5 g/l KOH in 25–26%igem Alkohol), läßt 1 Std in schmelzendem Eis stehen, filtriert und wäscht mit 35%igem Alkohol. Hierauf löst man den Niederschlag in 6 ml konz. Salzsäure, gibt 1 ml 10%ige KJ-Lösung zu und titriert nach 3 min mit 0,025 n Na₂S₂O₃-Lösung und Stärke als Indicator. Bei geringen Na-Mengen prüft man zuerst mit verdünnterer Reagenslösung (2,7–2,8 g/l KSb(OH)₆ + 0,3 g/l KOH in 31–32%igem Alkohol). Man muß bestrebt sein, möglichst grobkristallinen Niederschlag zu erhalten. — Das Verfahren gestattet 0,2–3 mg Na auf $\pm 3^\circ$ genau in Pflanzenaschen und Naturprodukten zu bestimmen. — *Oxidlösung.* 2 ml gesättigte (NH₄)₂CO₃-Lösung + 5 ml 10%iges Ammoniak + 5 ml 2%ige alkoholische o-Oxychinolinlösung + 16 ml Äthanol + 72 ml Wasser. A. v. WILPERT.

Kalium. Die Bestimmung als *Kaliumtetraphenylborat* wurde nach Mitteilung von R. F. MURACA² von Studierenden im Anfängerkurs mit derselben Leichtigkeit und Genauigkeit durchgeführt wie etwa die Bestimmung von Cl⁻ oder SO₄²⁻.

A. KURTENACKER.

K. C. SCHEEL³ beschreibt die *Schnellbestimmung des Kaliums in Kalisalzen* durch Strahlungsmessung der β -Strahlung von ⁴⁰K, das im natürlichen Isotopengemisch zu 0,011% enthalten ist und das eine kontinuierliche Strahlungsintensität mit einem Maximum bei 1,4 MeV besitzt. Die Reichweite der β -Strahlung in Salz beträgt daher max. 3 mm, es kann also das Meßprinzip der unendlichen Schichtdicke angewendet

¹ Ž. anal. Chim. 9, 239–244 (1954) [Russisch]. Frunse-Kirgis. Forsch. Inst. f. Tierzucht.

² Chemist-Analyst 43, 69–70 (1954). Lehigh Univ., Bethlehem, Pa. (USA).

³ Angew. Chem. 66, 102–106 (1954). Kali-Chemie AG, Hannover.

werden. Die Meßanordnung besteht aus einem Aluminiumzählrohr von 200 mm Länge und 30 mm $\varnothing$ (Hersteller: Labor. Prof. BERTHOLD, Wildbad), das senkrecht in eine Stahlkammer von 50 mm lichter Weite und 30 mm Wandstärke eingesetzt wird. Das zu messende Salz wird in den Raum zwischen Stahlkammer und Zählrohr eingefüllt, Abwiegen der Salzprobe ist nicht erforderlich. Als Zähler dient der FH 44 mit Integriergerät FH 444 der Fa. Friessecke & Höpfner, Erlangen, das direkt auf Prozente K_2O geeicht wurde. Die Eichkurve wird durch Messung verschiedener analysenreiner $KCl-NaCl$ -Gemische aufgestellt. Um den Einfluß der Korngröße auszuschalten, wird eine Körnung von 0,4 mm zur Messung verwendet. Größeres Salz ergibt bis zu 4% höhere Aktivität. An 28 Salzen durchgeführte Messungen ergaben eine durchschnittliche Gesamtabweichung von $-0,04$ bis $0,00\%$ je nach der zur Messung verwendeten Zeitdauer (Zählwerk nicht unter 5 min, Integrator nicht unter 1 min) gegenüber den Einzelwerten und der gravimetrischen Bestimmung, die selbst mit $\pm 0,4\%$ K_2O -Fehler behaftet ist. Ein großer Vorteil der radiometrischen Bestimmung ist die Einfachheit und Schnelligkeit, so daß sie sogar ungelernete Kräfte z. B. in der Kaligrube Messungen vor Ort vornehmen können. Für diese Zwecke wurde ein tragbares Batteriezählgerät in Zusammenarbeit mit der Zentralwerkstatt in Göttingen entwickelt.

J. RASCH.

Ein Verfahren zur radiometrischen Kaliumbestimmung durch Fällung von mit ^{60}Co indiziertem $K_2Na[Co^*(NO_2)_6]$ beschreiben T. ISHIMORI und Y. TAKASHIMA¹. Je nach der Menge des zu fällenden Kaliums werden Reagenslösungen verschiedener spez. Aktivität benutzt (vgl. Tab. I).

Tabelle I. Zusammensetzung der Fällungsreagentien.

	Stammlösung A				Stammlösung B	
	$Co(NO_3)_2$ g	$^{60}CoCl_2$ mC	H_2O ml	CH_3COOH ml	$NaNO_2$ g	H_2O ml
Fällungsreagens I (8—0,3 mg K)	21	0,7	42	10,4	100	150
Fällungsreagens II (0,8—0,16 mg K)	15	$\sim 4,5$	30	7,5	72	108
Fällungsreagens III (0,126—0,0016 mg K).	1	$\sim 6,7$	2	0,5	4,8	72

Vor Gebrauch werden die Lösungen A und B zusammengegossen, entstehende Stickoxyde mittels Durchblasens von Luft entfernt und von etwa ausgefallenem Niederschlag abfiltriert. Im einzelnen werden folgende *Arbeitsvorschriften* gegeben: 1. (8—0,3 mg K). In einen Platin- oder Quarztiegel gibt man 5 ml Fällungsreagens I, 1 ml n-Salpetersäure und die zu bestimmende Kaliumsalzlösung und füllt mit Wasser auf etwa 16 ml auf. Man läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit etwa 20 ml 0,01 n Salpetersäure und 10 ml 95%igem Alkohol, trocknet bei $110^\circ C$ im Luftbad und bestimmt die Aktivität. — 2. Die Fällung von 0,8—0,16 mg K erfolgt in gleicher Weise wie bei 1., nur unter Verwendung von Fällungsreagens II.

3. Fällung von 0,126—0,0016 mg K: In dem Platintiegel gibt man 5 Tr. Fällungsreagens III und 1 Tr. n Salpetersäure zu der Kaliumlösung, läßt über Nacht stehen, filtriert mit einem Filterstäbchen, wäscht mit 0,5 ml 0,01 n Salpetersäure und 3 ml mit 0,7 ml Alkohol, löst in heißem Wasser, filtriert, dampft zur Trockne und mißt die Aktivität des Rückstandes mit einem LAURITSEN-Elektroskop. — Als Standardlösung für die Aufstellung der jeweils benötigten Eichkurven wird eine Lösung von 1,5 g KCl/e benutzt, die entsprechend verdünnt wird. Die Methode wurde für die *Bestimmung von Kalium in Mineralien und Leitungswasser* angewendet. F. WEIGEL.

¹ Bull. chem. Soc. Japan **26**, 481—484 (1953). Kyushu Univ. (Japan).

Die Bestimmung der Alkalien und des Calciums mit Hilfe eines Beckman-Spektrophotometers, Modell DU, das mit einem Acetylen-Sauerstoff-Zerstäuberbrenner zu einem *Flammenspektrophotometer* ergänzt war, studierte P. LUNDGREN¹. Er ermittelte den Flammenuntergrund in Abhängigkeit von Wellenlänge und Spaltbreite, den Einfluß von Acetylen- und Sauerstoffdruck auf die Intensität von K-, Na- und Ca-Linie sowie die erreichbare Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit, um sich anschließend der Beeinflussung der Linienintensität durch Begleitelemente bzw. Anionen zuzuwenden. Verf. machte hierbei folgende Beobachtungen. — Bei einer Konzentration von 100 mg Na Liter geben Lösungen von Natriumlactat, -citrat, -hydrogencarbonat, -acetat, -jodid, -sulfat und Dinatriumhydrogenphosphat dieselbe Intensität der Na-Linien 589 m μ wie die entsprechende Natriumchloridlösung. Erhöht man die Natriumkonzentration auf 1000 mg Na/Liter, so sind nur Lactat, Citrat und Hydrogencarbonat direkt mit dem Chlorid vergleichbar, wohingegen bei den Lösungen der anderen Salze Abweichungen zwischen -3% und -8% auftreten. Auch die Kaliumsalze zeigen bei Konzentrationen von 100 mg K/Liter noch keinen Einfluß des Anions, während sich Jodid, Nitrat und Sulfat bei einem Kaliumgehalt von 1000 mg K Liter ebenfalls vom Chlorid unterscheiden. Zur Bestimmung des Kaliums dienten die roten bei 768 m μ gelegenen Linien. — Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Citronensäure und Milchsäure sind auf 100 mg Na Liter bzw. 500 mg K Liter in Konzentrationen bis 0,1 Val/Liter ohne Einfluß; Schwefelsäure stört in 0,1 n Lösung zwar nicht die Natrium-, wohl aber die Kaliumbestimmung. — Die Arbeit enthält weiterhin Angaben über die gegenseitige Beeinflussung von Kalium und Natrium sowie über die Störung der Bestimmung dieser beiden Elemente durch gleichzeitig anwesendes Calcium. Sie zeigt den Einfluß eines Alkoholgehaltes der Untersuchungslösung und gibt schließlich Eichkurven für die Bestimmung von Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0–1000 mg Liter wieder. Die Bestimmung von Calcium, welche durch Intensitätsmessung bei 554 m μ erfolgt, wurde nur wenig untersucht; bei diesem Element ergab sich sowohl ein stärkerer Einfluß des Anions als auch eine starke Erhöhung des Untergrunds durch gleichzeitig anwesendes Kalium oder Natrium. — Die interessante Arbeit schließt mit der Wiedergabe der Beleganalysen pharmazeutischer Lösungen und Präparate, die gute Übereinstimmung mit den chemischen Kontrollwerten zeigen. (Referent möchte darauf hinweisen, daß die vielfältigen Angaben der Arbeit sich auf die — nach seinen Erfahrungen nicht empfehlenswerte — Acetylen-Sauerstoffflamme beziehen, auf Acetylen-Preßluft- oder Leuchtgas-Preßluftflamme also nicht übertragbar sind.)

W. SCHÜCKNECHT.

Die Trennung und quantitative Bestimmung von Kupfer, Blei und Zinn ist nach G. H. AYLWARD und A. BRYSON² durch kathodische Abscheidung des Kupfers aus phosphorsäurehaltiger Lösung bei kontrolliertem Potential, anschließende Abscheidung des Bleis als Metall und jodometrische Titration des Zinns in der verbleibenden Lösung möglich. Die Genauigkeit beträgt $\pm 1\%$ und besser. In 10 ml Phosphorsäure (D 1,75) lassen sich bis zu 450 mg Cu und 60 mg Bi in Lösung halten. Mehr als 500 mg folgender Metalle können zugegen sein, ohne daß unlösliche Phosphate gebildet werden: Sn, Sb, Zn, Ni, Fe, Pb, Cd, Al, Cr und Mn. Es stören: As, Sb und Bi. Die quantitative Bestimmung von Cu, Pb und Sn in Legierungen erfordert 3 $\frac{1}{2}$ Std. — *Ausführung*. Man löst die nicht mehr als 400 mg

¹ J. Pharmacy Pharmacol 5, 511–527 (1953). Apotekenskontr.-Lab., Stockholm (Schweden).

² Analyst (London) 78, 651–655 (1953). N. S. W. Univ. Technol., Sidney (Australien).

Kupfer enthaltende Probe in 5 ml 10 n Salzsäure und 5 ml 15 n Salpetersäure, gibt 10 ml Phosphorsäure (D 1,75) zu und dampft bis zur sirupartigen Konsistenz ein. Nach dem Abkühlen fügt man 120 ml Wasser zu und elektrolysiert das Kupfer unter Rühren bei einem Kathodenpotential von $-0,35$ V gegen die gesätt. Kalomel-elektrode. Kathode ist eine Platinnetzelektrode. Die Stromdichte soll nicht mehr als $1,5$ A/dm² betragen. Nach 35 min beendet man die Elektrolyse und wägt die Kathode nach Spülen mit Wasser und Alkohol und Trocknen bei 105° C. Dann gibt man die mit Kupfer beladene Kathode in die Lösung zurück, versetzt mit 1 ml 0,5%iger Gelatinelösung, verdünnt auf etwa 200 ml, so daß alles abgeschiedene Kupfer von Lösung bedeckt ist, und elektrolysiert bei einem Kathodenpotential von $-0,80$ V gegen die Kalomelektrode und $0,4$ A/dm² 90 min lang das Blei. Jetzt neutralisiert man mit 15 n Ammoniak, spült dreimal zur Entfernung der adsorbierten Phosphatschicht mit 0,1%iger Ammoniumsulfatlösung, dann mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet die Kathode bei 100° C, kühlt und wägt. Zur Zinnbestimmung gibt man die von Kupfer und Blei befreite Lösung und die erste Bleiwaschlösung zusammen, versetzt mit 75 ml 10 n Salzsäure, reduziert das Zinn mit Nickel und bestimmt es jodometrisch.

K. BRODERSEN.

Über die Anwendung des Redoxsystems Eisen(III)/Eisen(II) zur Potentialregulierung bei der elektrolytischen Trennung des Silbers von unedleren Metallen berichtet G. NORWITZ¹. Die anwesende große Menge an Fe³⁺ verhindert die Unterschreitung des Redoxpotentials von $0,76$ V, so daß nur Metalle mit höherem Potential reduziert werden. In eisenhaltiger salpetersaurer Lösung gelingt die Trennung des Silbers von Cu, Pb, Bi, As, Cd, Mn, Al, Cr, Zn, Ni, Co und selbstverständlich von Fe. Bei Gegenwart von Sn und Sb verwendet Verf. einen Zusatz von Phosphorsäure (10 ml 85%ige Säure), wodurch Sn und Sb in Lösung gehalten werden; doch gibt es alsdann für Bi und Pb eine obere Gehaltsgrenze von 7 mg, um die Abscheidung unlöslicher Phosphate dieser Metalle zu vermeiden. Die Silberniederschläge sind glänzend und festhaftend, während sie aus eisenfreien Lösungen dunkel und locker erscheinen. — Verf. elektrolysierte 0,1–0,3 g Ag neben 5 g Fe, gelöst in Salpetersäure (1 : 1) aus einem Lösungsvolumen von 170 ml unter Rühren an Platinnetzkatode und -spiralanode (1 Std, 2 A/dm², Raumtemperatur). Die genannten Silbermengen werden bis auf wenige Hundertstel bis Tausendstel Prozent gefällt. Die zulässigen Mengen der Begleitmetalle sind im Original in 2 Tabellen angeführt.

A. SCHLEICHER.

Beryllium. Nach S. BANERJEE, A. K. SUNDARAM und H. D. SHARMA² läßt sich *Beryllium als Be-Butyrat* sowohl chromatographisch als auch durch Extraktion rasch und quantitativ von *Eisen(III) und Aluminium trennen*. Die schwach alkalische Analysenlösung (pH 9,7) wird mit etwa 6 ml einer 10%igen ammoniakalischen Lösung von Komplexon III versetzt und mit 30–40 ml Buttersäure auf pH 3,7–4,0 gebracht. Nach höchstens 3 Ausschüttelungen mit Chloroform ist das Beryllium aus der wäßrigen Phase entfernt, während Aluminium und Eisen vollständig darin zurückbleiben. Weniger gute Ergebnisse werden bei Extraktion mit Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol erhalten. Indessen kann das Beryllium aus der Analysenlösung auch durch Chromatographie an Cellulosepulver und Elution mit einer 5%igen Buttersäurelösung in Essigester quantitativ abgetrennt werden. Das Komplexon dient zur Maskierung von Eisen und Aluminium, die ohne diesen Zusatz ebenfalls quantitativ als Butyrate extrahiert werden. Die Methode

¹ Metallurgia (Manchester) 48, 47 (1953). Lab. G. Norwitz, Philadelphia, Pa.

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 10, 256–259 (1954). Atom. Energy Commiss., Bombay (Indien).

wird nicht gestört durch Nitrat, Sulfat, Chlorid, Kieselsäure, kleine Mengen Fluorid, Magnesium, Zirkon und Titan, wohl aber durch Phosphorsäure. Diese Störung (bis 4 mg P_2O_5) kann durch Zirkonylchlorid behoben werden, dessen Überschuß mit Komplexon maskiert werden muß. Die Beleganalysen (synthetische Mischungen und natürlicher Beryll; bis 29 mg BeO) weisen sehr gute Ergebnisse auf. H. SPECKER.

Bei der amperometrischen Titration von Calcium an der Quecksilbertropfelektrode mit Versenat (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) verwenden H. A. LAITINEN und R. F. SYMPSON¹ das Zinkat-Ion als Indicator. Es wird in üblicher Weise gegen eine mittels Agarbrücke verbundene gesätt. Kalomelektrode bei $-1,7$ V amperometriert. — *Ausführung.* Etwa 5 mg, nicht weniger als 2,2 mg Calcium und 10 ml Zinkatlösung (aus 0,01 Mol ZnO hergestellt durch Auflösen in einem Minimum an Salzsäure und unter Zusatz von 1 Mol Kaliumhydroxyd und 0,5 Mol Kaliumchlorid auf 1 l aufgefüllt) werden mit 0,05 m Versenatlösung in 0,2–1 ml-Zugaben titriert, wobei nach jeder Zugabe 2 min mit Stickstoff behandelt wird. Der anfangs hohe Diffusionsstrom sinkt nach Erreichen des Äquivalenzpunktes ab, der dann graphisch ohne Rücksicht auf Abweichungen des Diffusionsstromes von der Linearität (in der Nähe des Äquivalenzpunktes) bequem interpoliert werden kann. Die Titration gelingt einwandfrei, so lange die Hydroxyl-Ionenkonzentration das 100- bis 140fache der Zinkatkonzentration ausmacht. Der mittlere Fehler bei Titration von 3–11 mg Ca beträgt $5,9\%$. Liegt die Ca-Konzentration unter 10^{-3} m, so fallen die Ergebnisse etwas zu tief aus. Magnesium stört grundsätzlich nicht, führt aber zu erniedrigten Diffusionsströmen. K. CRUSE.

Zur Fällung von Bariumchromat aus homogener Lösung verwenden L. GORDON und F. H. FIRSCHING² einen Zusatz von Harnstoff. Beim Erhitzen steigt der pH-Wert langsam auf 5,7, wobei dann die Bildung des Niederschlages eintritt. — *Ausführung.* Zur Lösung mit 0,1 g Barium gibt man 10 g Harnstoff und 6 g Ammoniumacetat, verdünnt auf 150 ml und stellt den pH-Wert 1,7–1,8 ein. Dann versetzt man mit 20 ml einer 10%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung und erhitzt auf 95–98° C. Nach 1 Std beginnt die Kristallisation; nach $2\frac{1}{2}$ Std wird der pH-Wert gemessen, der nun 5,7 betragen soll. Ist er niedriger, so wird weiter erhitzt. Anschließend filtriert man heiß, wäscht mit 0,5%iger Kaliumdichromatlösung, deren pH-Wert auf 5,7 gestellt ist, und schließlich 3 mal mit wenig kaltem Wasser. Den Niederschlag trocknet man 2 Std bei 120° C. — 100 mg Ba können neben 40 mg Sr noch exakt bestimmt werden; liegt mehr Sr vor, dann muß der Niederschlag umgefällt werden. G. DENK.

Zink. Gravimetrische Bestimmungsmethoden für Zink sowie die Trennung des Zinks von mehreren Elementen mittels der Sulfidfällung haben J. E. VANCE und R. E. BORUP³ untersucht. Sie benutzten aktives ^{65}Zn , um durch Messung der Restaktivität der Lösung nach der Fällung feststellen zu können, wie weit diese quantitativ war. — *Zur Phosphatmethode* wird folgende verbesserte Arbeitsweise vorgeschlagen, die einen mittleren Fehler von weniger als 0,1 mg ergibt. Zur kalten Lösung (mit nicht mehr als 0,2 g Zn je 150 ml) gibt man 5 g $(NH_4)_2SO_4$ (kein Nitrat!), Methylorange, soviel Ammoniaklösung oder Salzsäure, bis die Lösung gerade sauer ist, erhitzt bis fast zum Sieden und versetzt auf je 0,05 g Zn mit 3–5 ml frisch bereiteter 10%iger $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung (gerade rosa gegen Phenolphthalein). Die Phosphatkonzentration soll nicht höher als 0,1 m sein. Bis zum Kristallinwerden der Fällung stellt

¹ Analyt. Chemistry **26**, 556–558 (1954). Univ. Urbana, Ill. (USA).

² Analyt. Chemistry **26**, 759–760 (1954). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

³ Analyt. Chemistry **25**, 610–615 (1953). New York, Univ. New York (USA).

man das Gefäß warm, filtriert dann nach 4 Std, wäscht mit 1%iger $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung (pH 6,8) chloridfrei und schließlich noch mit einigen Millilitern neutralem 50%igem Alkohol. Der Niederschlag kommt als $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Trocknen bei 110° C) oder $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ (Glühen bei 500–600° C) zur Wägung. — Die Fällung des Zinks als *Zinkoxalat mittels Äthylloxalat*¹ und Wägung als ZnO ergab ebenfalls sehr gute Ergebnisse, während die Fällungen mit *Anthranilsäure* und *8-Oxychinolin* nur bei Anwendung empirischer Faktoren befriedigende Resultate liefern. — Zur Fällung als *Zinksulfid* wurde die Vorschrift von H. A. FALES und M. S. WARE² sowie die von C. E. P. JEFFREYS und E. H. SWIFT³ untersucht. Zum Filtrieren wurden Porzellantiegel verwendet, um einmal das Auswaschen zu erleichtern und zum anderen die Möglichkeit der Reduktion des Zinksulfids auszuschalten. Die Methode ist sehr exakt. Die Sulfidfällung in einem kalten Sulfat-Hydrogensulfat-puffergemisch eignet sich gut zur Trennung von *Eisen*, *Nickel*, *Mangan* und *Aluminium*, wenn auf 1 Teil Zn höchstens 4, 2, 8 bzw. 4 Teile Fremd-Ion kommen.

F. WEIGEL.

Die amperometrische Bestimmung von Zink mit Versene (Komplexon III; Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) haben D. PICKLES und C. C. WASHBROOK⁴ beschrieben und den Zinkgehalt in Schmierölen bestimmt. Die amperometrische Titration erfolgt am besten in wäßriger Cyclohexylaminlösung an der Quecksilbertropfelektrode ($t = \text{etwa } 3 \text{ sec}$). — *Arbeitsweise*. 10 ml einer Zinkstandardlösung (aus Elektrolytzink mit 50%iger Salzsäure hergestellt, so daß 1 ml 0,1 mg Zn enthält) oder die Probelösung, entsprechend etwa 1 mg Zn, werden mit 1 ml destilliertem Cyclohexylamin und 19 ml Wasser zusammen 10 min mit Stickstoff belüftet und dann mit jeweils 0,1 ml Versene-(Komplexon-)lösung (5 g Dinatriumsalz, krist., je 1 l, so daß 5,177 mg also etwa 1 ml genau 1 mg Zn entsprechen) titriert, wobei nach jeder Zugabe 15 sec Stickstoff hindurchgeleitet wird. Der Diffusionsstrom bei $-1,4 \text{ V}$ gegen die gesätt. Kalomelektrode nimmt dann linear bis zum Äquivalenzpunkt ab und bleibt darüber hinaus konstant, sofern gegebenenfalls mit der Titration verknüpfte deutliche Volumänderungen berücksichtigt werden. Die Genauigkeit der Analyse liegt bei $\pm 2\%$. — Zur Bestimmung von *Zink in Schmieröl* wird Asche und Rückstand des Öles mit konz. Schwefelsäure behandelt, bis sämtliche organische Substanz oxydiert ist. Blei und Barium werden als Sulfate mit dem in Säure unlöslichen Anteil entfernt. Zur Entfernung von Kupfer und Eisen werden 25 ml der sauren Lösung, die 0,5–1,5 mg Zn enthalten soll, mit 1 ml 5%iger Kupferronlösung versetzt und mit 10 ml Äther kräftig ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird mit 5 ml Wasser nachgewaschen, das Waschwasser wird mit der ausgeätherten Lösung vereinigt. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung (1%ig in Äthanol) wird konz. Ammoniak bis zum Umschlag zugesetzt. Dann wird erneut mit 10 ml Äther extrahiert und die Ätherschicht abermals mit 5 ml Wasser nachgewaschen. Zu den vereinigten wäßrigen Phasen werden 10 ml 4%ige Natriumfluoridlösung (Komplexbindung von Ca) und 1 ml Cyclohexylamin zugefügt, dann wird auf 50 ml aufgefüllt und amperometriert.

Liegt ein hoher Phosphatgehalt vor, so werden die wäßrigen Phasen mit Thymolblau als Indicator so lange mit konz. Ammoniak versetzt, bis erste Farbänderungen eintreten, und dann wird 2 n Ammoniaklösung bis zum Umschlag nach Gelb zugefügt (pH 3). Werden nun 5 ml 57%iger Ammoniumacetatlösung zugegeben und wird auf 50 ml aufgefüllt, so kann die Lösung (pH 4,5) direkt amperometriert

¹ CALEY, E. R., L. GORDON and G. A. SIMMONS; *Analyt. Chemistry* **22**, 1060 (1950); vgl. diese Z. **134**, 134 (1951/52).

² J. Amer. chem. Soc. **41**, 487 (1919); vgl. diese Z. **61**, 420 (1922).

³ J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932); vgl. diese Z. **97**, 40 (1934).

⁴ Analyst (London) **78**, 304–313 (1953). Chem. Inspect., Min. of Supply, London.

werden. — Enthält die Probe weniger als 0,5 mg Zn, so wird zweckmäßig nach Zusatz von 5 ml Zinkstandardlösung analysiert. Beleg- und Ölanalysen stimmen mit gravimetrischen Bestimmungen mit 8-Oxychinolin gut überein.

T. D. PARKS, O. D. SMITH und S. B. RADDING¹ haben die *amperometrische Zinkbestimmung mit Kaliumcyanoferrat(II)* in Abänderung der Versuchsanordnung von A. L. WOODSON, B. H. JOHNSON und S. R. COOPER² nicht an der Quecksilbertropfelektrode, sondern an der rotierenden Platinelektrode vorgenommen und geben folgende *Vorschrift*. Zur Bestimmung des Zinkgehaltes in *Zinkerz*, *Zinkstaub* oder anderen festen Proben wie z. B. *Zinkoxyd* oder *Zinklegierungen*, werden bei einem Zinkgehalt zwischen 10 und 50% 0,5 g bzw. bei einem Zinkgehalt unter 10% 0,5–2 g der Probe mit 0,1 g Eisen(III)-sulfat, 10 ml konz. Salzsäure, 15–25 ml 18 n Schwefelsäure und 10 ml konz. Salpetersäure bis zum Aufsteigen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Dann kühlt man ab, versetzt mit 40 ml Wasser, erwärmt auf 80° C, gibt 5 g Ammoniumchlorid, 0,25 g Ammoniumpersulfat und 25 ml konz. Ammoniaklösung zu und erhitzt 5–6 min zum Sieden. Man filtriert rasch ab, wäscht mit einer heißen Lösung nach, die 50 g Ammoniumchlorid und 50 ml konz. Ammoniaklösung im Liter enthält, säuert das Filtrat mit Salzsäure an (Methylorange) und gibt 3 ml Salzsäure im Überschuß zu. Mit 10 g Blei kocht man dann 10 min, dekantiert, wäscht das Blei mit mehreren kleinen Portionen Wasser nach und bringt die gesamte Lösung auf 250 ml. Bei 65 ± 10° C wird bei 1 V gegen eine gesätt. Kalomelektrode mit kleinen Zugaben 0,033 m Cyanoferrat(II)-lösung amperometriert (Stromstärkeanstieg nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes). — Reine Zinklösungen werden vor dem Amperometrieren wie folgt vorbereitet:

Erwarteter Zn-Gehalt in mVal	Zugabe von		Auffüllen auf insgesamt ml
	ml konz. Ammoniak	ml Überschuß 12 n Salzsäure	
0,05–0,1	5	1	36
0,1 –0,2	10	2	50
0,2 –1,0	15	3	250

Eine Titration kann in weniger als 5 min ausgeführt sein und ist bei Zinkmengen von einigen Milligramm aufwärts sehr genau.

K. CRUSE.

Die gleichzeitige Bestimmung von Cadmium und Magnesium mit Komplexon III ist nach E. G. BROWN und T. J. HAYES³ durch Titration des Cadmiums bei pH 6,8 und anschließender Titration des Magnesiums bei pH 10 möglich. Als Indicator wird für beide Titrationen Eriochromschwarz T (0,5%ige Lösung in Triäthanolamin-Isopropylalkohol [1:1]) verwendet. Große Mengen Cadmium lassen sich neben wenig Magnesium gut bestimmen, jedoch muß mindestens 1 Mol Cadmium auf 1 Mol Magnesium in der Lösung sein. Es stören: FeII, FeIII, Ca und vielleicht auch PbII. Zur Beseitigung der Störung durch Eisen oxydiert man mit Wasserstoffperoxyd bei pH 2–3 und titriert mit Komplexonlösung unter Verwendung von Ammoniumrhodanid oder Sulfosalicylsäure als Indicator. Der gebildete Eisen(III)-komplex reagiert nicht mehr mit Eriochromschwarz T. Die zur Titration verwendete Komplexon III-Lösung ist 0,01 m und enthält 719 mg ZnSO₄ · 7H₂O im Liter. Der pH-Wert dieser Lösung wird mit Natronlauge auf 5 gebracht. — *Ausführung*. Man verdünnt die neutrale Sulfate enthaltende Untersuchungslösung auf

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 485–490 (1954). Res. Inst., Stanford, Calif.

² Analyt. Chemistry **24**, 1198 (1952); vgl. diese Z. **140**, 365 (1953).

³ Analyst (London) **79**, 220–224 (1954). Brit. Enka Ltd., Aintree, Liverpool.

80 ml, gibt 20 ml Maleatpufferlösung (6,185 g 98,5% ige Maleinsäure und 100 ml 1 n Natronlauge auf 500 ml verdünnt) und 5 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert mit zinkhaltiger (siehe oben) Komplexon III-Lösung bis zum Farbumschlag von Purpur nach Graublau. Nun gibt man 3 ml Ammoniumpufferlösung (67,5 g Ammoniumchlorid in 570 ml Ammoniaklösung [D 0,880] lösen und auf pH 10,0—10,1 bringen) zu und titriert auf den gleichen Farbumschlag. K. BRODERSEN.

Um sehr kleine Mengen Quecksilber zu erfassen. wurde bisher das nach A. STOCK und Mitarb.¹ mittels eines Kupferbleches abgeschiedene und in eine Capillare destillierte Metall in Quecksilberjodid übergeführt und durch Vergleich mit bekannten Mengen bestimmt. Dabei können jedoch nach P. H. SCHULITZ² erhebliche Fehler auftreten. Es wurde daher von ihm eine Mikrotitration von Quecksilberjodid und metallischem Quecksilber für die *toxikologische Quecksilberbestimmung* ausgearbeitet. Das abgeschiedene HgJ_2 wird dabei mit Alkohol gelöst, mit Jodmonochlorid zu Jod umgesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Kaliumjodat titriert. *Ausführung.* Durch die Capillare, die HgJ_2 enthält, wird 15 min lang ein Luftstrom gesaugt. Dann löst man den Niederschlag in 0,5 ml Alkohol und gibt die Lösung in eine Mischung aus 1 ml konz. Salzsäure, 2 ml Wasser, 1 ml Jodmonochloridlösung und 0,3 ml Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt sodann 15 sec lang. Schon wenige μg Hg geben sich durch Rosafärbung zu erkennen. Das nach der Gleichung $\text{HgJ}_2 + 2 \text{JCl} = \text{HgCl}_2 + 2 \text{J}_2$ ausgeschiedene Jod wird je nach Menge mit 0,005 n oder 0,0025 n Kaliumjodatlösung bis zur Entfärbung der CCl_4 -Schicht titriert. *Metallisches Quecksilber* läßt sich ebenso titrieren. Man bringt die Capillare direkt in die Mischung aus Wasser, Salzsäure und Jodmonochloridlösung und titriert das nach der Gleichung $\text{Hg} + 2 \text{JCl} = \text{HgCl}_2 + \text{J}_2$ ausgeschiedene Jod ebenfalls mit KJO_3 -Lösung. — Die Jodmonochloridlösung wird dargestellt durch Auflösen von 3,12 g KJ und 2,0 g KJO_3 in 100 ml Wasser. Die Lösung läßt man in 50 ml konz. Salzsäure einfließen, gibt etwas CCl_4 hinzu, schüttelt und versetzt so lange mit Kaliumjodatlösung, bis nach kräftigem Schütteln der Tetrachlorkohlenstoff gerade entfärbt ist. G. DENK.

Aluminium. Eine hochempfindliche Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung mit Oxin und die Anwendung zur Bestimmung in Eisen, Stahl, Nicht-eisenlegierungen und Glas beschreiben A. CLAASSEN, L. BASTINGS und J. VISSER³. Das Aluminiumoxinat wird hierbei quantitativ mit Chloroform aus einer Lösung extrahiert, die Komplexon und Cyanid als Komplexbildner enthält. Die Messung nimmt man bei 390 m μ vor, obwohl das Absorptionsmaximum bei 388 m μ liegt, weil unterhalb 390 m μ die Absorption von Oxin in Chloroform schnell zunimmt. Mitextrahiert werden Ti, V, Ta, Nb, U, Zr, Ga, Sb, Bi, In und Spuren von Be. Von Ti, V, Ta, Nb und U kann Aluminium durch eine Extraktion in ammoniakalischer, wasserstoffperoxydhaltiger Lösung getrennt werden. Zr, Ga, Sb und Bi entfernt man durch Extrahieren mit Kupferferron, In mit Diäthylldithiocarbaminat und Be mit Oxin bei pH 5. Die genauen Arbeitsvorschriften findet man im Original.

Über die Bestimmung von Aluminium neben Eisen und Chrom mit Hilfe von α -Picolinsäure als Komplexbildner berichten A. K. MAJUMDAR und B. SEN⁴. —

¹ Angew. Chem. 41, 546 (1928); 44, 200 (1931); 46, 62, 187, 190 (1933); vgl. diese Z. 69, 94, 95 (1926); 93, 476 (1933); 96, 439 (1934).

² Arch. Pharmaz. Ber. dtseh. pharmaz. Ges. 286, 506—509 (1953). Allg. Krankenhaus Barmbek in Hamburg.

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 10, 373—385 (1954). Philips Res. Lab., Eindhoven (Holland).

⁴ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 378—383 (1953). College Engineer., Technol., Calcutta (Indien).

Ausführung. 1. Trennung von Eisen. 10 ml der Probelösung versetzt man mit verdünntem Ammoniak, bis sich eben ein Niederschlag bildet, den man mit verdünnter Salzsäure gerade wieder löst. Dann reduziert man in der Siedehitze mit einigen Millilitern 5%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung das Eisen, versetzt mit 1%iger wäßriger Lösung von α -Picolinsäure bis zum 6fachen Überschuß (10–60 ml) der anwesenden Eisenmenge, verdünnt auf 100 ml, erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise 5%ige Ammoniumcarbonatlösung unter Rühren hinzu, bis sich die Färbung nicht mehr vertieft. Den Niederschlag läßt man absitzen, filtriert, wäscht mit 2%iger neutralisierter Ammoniumchloridlösung aus und glüht zu Aluminiumoxyd im Platintiegel bei 1100° C. Der günstigste pH-Bereich zur Al-Fe-Trennung liegt zwischen 5,80 und 6,85. Der Analysenfehler beträgt durchschnittlich $\pm 0,2\%$ der vorgegebenen Menge. — **2. Trennung von Chrom.** Zur sauren Probelösung gibt man die 11fache Menge Reagenslösung (10–70 ml) in bezug auf anwesendes Chrom, und erhitzt 20 min zum Sieden, bis die Farbe der Lösung von Grün nach Rotviolett umschlägt. Man verdünnt, versetzt mit einigen Tropfen Bromkresolpurpurindicator und gibt siedend heiß solange Ammoniumcarbonatlösung unter Rühren zu, bis die Farbe der Lösung nach Blauviolett umschlägt. Der Niederschlag wird wie oben beschrieben weiter behandelt. Bei großen Chromgehalten löst man ihn zweckmäßigerweise nochmals in verd. Salzsäure und wiederholt die Fällung in Gegenwart von 5 ml Reagenslösung. Die günstigsten Fällungsbedingungen wurden zwischen den pH-Werten 6,25 und 7,05 ermittelt. Der Fehler lag auch hier bei $\pm 0,2\%$ des Sollwertes.

H. POHL.

Die Bestimmung kleiner Mengen Thallium durch Fällung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit Hilfe von radioaktivem $[\text{Co}^*(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ bekannter spezifischer Aktivität beschreibt T. ISHIMAI¹. — *Arbeitsvorschrift.* Zu einer bekannten Menge Thalliumlösung gibt man 0,5 ml 1%ige Ammoniumchloridlösung, 1–2 Tropfen Salzsäure (1 : 1) und 3–5 Tropfen Kaliumchloratlösung (1 g in 15 ml Wasser) und erhitzt vorsichtig, bis das Volumen um etwas über die Hälfte abgenommen hat. Es sollen noch etwa 0,5–2 ml vorhanden sein. Man läßt abkühlen, versetzt mit 2–5 Tropfen aktivierter Hexamminsalzlösung (siehe unten), bis die Lösung eine orangefarbene Farbe zeigt und läßt über Nacht stehen. Tritt ein sichtbarer Niederschlag auf, so braucht man nur kurze Zeit zu warten. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filterstäbchen und wäscht 4 mal mit 2%iger Salzsäure. Mit 1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und einigen Tropfen Essigsäure spült man den Niederschlag in das Fällungsgefäß, löst durch Erwärmen, saugt durch das Filterstäbchen in eine Glasschale, wäscht mit kleinen Anteilen Wasser nach, dampft die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad ein und bestimmt nach dem Abkühlen die Aktivität des Rückstandes. — Für den Bereich von 3,1–0,034 mg Tl benötigt man eine 0,05 m wäßrige $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ dargestellt nach H. BILTZ² aus 10 g CoCl_2 und etwa 2,5 mg $^{60}\text{CoCl}_2$); für weniger als 30 μg Tl dient eine entsprechende Lösung, wobei jedoch zur Darstellung des Hexamminsalzes 0,5 g CoCl_2 und etwa 5 mg $^{60}\text{CoCl}_2$ verwendet werden. Im erstgenannten Bereich beträgt der mittlere Fehler $\pm 6,5\%$, im letzteren 9,5%. Störungen werden durch radioaktive Tl-Isotope verursacht. Bei der Tl-Bestimmung in vulkanischen Gesteinen wurden Mengen von ungefähr $5 \cdot 10^{-5} \%$ erfaßt.

F. WEIGEL.

Seltene Erden. K. CLUSIUS und E. R. RAMIREZ³ beschreiben eine Anordnung, um die Seltenen Erden durch die geringen Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Ionen zu trennen. Das Prinzip der Methode, das von

¹ Bull. chem. Soc. Japan **26**, 336–338 (1953). Fac. of Science Kyushu-Univ. (Japan).

² Übungsbeispiele aus der anorg. Experimentalchemie, S. 165. Leipzig 1913.

³ Helv. chim. Acta **36**, 1160–1165 (1953). Univ. Zürich.

Arbeiten anderer Autoren¹ übernommen wurde, beruht darauf, das Lösungsmittel den im Feld wandernden Ionen mit einer Geschwindigkeit entgegenzuschicken, die etwas größer ist als die des langsameren Ions und etwas langsamer ist als die des schnelleren. Dann wird das langsamere Ion zurückgewaschen, das schnellere aber sich gegen die Strömung durchsetzen. Bei der Durchführung treten Schwierigkeiten auf durch Diffusions- und Konvektionsströmungen, die sich durch hohe Feldstärken, Füllungen mit Sand, Glasperlen u. a. m.² nur zum Teil beheben lassen. Es verbleiben Störungen durch Kanalbildung und Gasabscheidung. Bei der Anordnung der Verf. wird die Konvektion durch zahlreiche Diaphragmen im wesentlichen auf Richtungen senkrecht zur Feldrichtung beschränkt. Es wird ein rascher Konzentrationsausgleich innerhalb des Elektrolyten, eine gute Abfuhr der Stromwärme, ein geringer OHMScher Widerstand erreicht und jede Kanalbildung und Störung durch Gase vermieden. Ferner wird der Flüssigkeitsstrom nicht, wie bei den amerikanischen Vorbildern von Hand, sondern automatisch durch eine elektro-

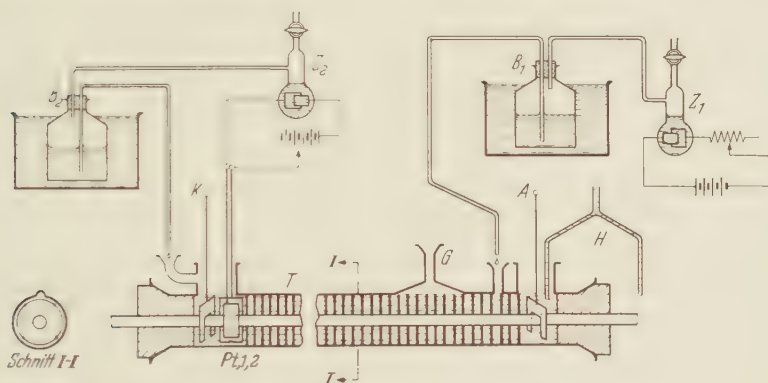


Abb. 1. Vorrichtung zur Trennung der Seltenen Erden durch Ionenwanderung nach CLUSIUS und RAMIREZ.

lytische Knallgaszelle im Kathodenraum gesteuert. Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Anordnung. *T* ist das Trennrohr von 40–100 cm Länge und 20 mm Weite. Es wird axial von einem 5 mm weiten Rohr für das Kühlwasser durchsetzt. Auf ihm ruhen die feingelochten Papierdiaphragmen. Die Glasstutzen *G* (es ist nur einer gezeichnet) dienen zur Ableitung entstehender Gase. In den Anodenraum tropft bei *A* die Ausgangslösung aus *B*₁. Ihr Zufluß wird durch die Knallgaszelle *Z*₁ reguliert, der Überschuß tropft durch den Heber *H* ab. Auf der Kathodenseite *K* muß die Menge der Dosierflüssigkeit genau gesteuert werden, so daß die Konzentrationsverhältnisse im ganzen Rohr nahezu konstant sind. Im Raum von *K* befinden sich zwei Platinbleche, *Pt*_{1,2}. Die Knallgaszelle *Z*₂ reguliert den Zufluß der Flüssigkeit durch *B*₂. Wird die Leitfähigkeit im Raum von *K* zu groß, so wird die Knallgaserzeugung in *Z*₂ erhöht und es tropft mehr Lösung in den Raum, so daß die Leitfähigkeit wieder sinkt. — Der verdünnte Elektrolyt an der Anodenseite mit dem langsameren Kation, der durch den Heber *H* abtropft, wird in einem Verdampfer kontinuierlich konzentriert und dann wieder in den Anodenraum zurückgeführt. Einzelheiten für die Durchführung und die Versuchsergebnisse

¹ BREWER, A. K., S. L. MADORSKY, J. W. WESTHAVER u. Mitarb.: J. Res. Nat. Bur. Standards **38**, 137, 169, 185 (1947); s. a. H. MARTIN u. E. RUTHZ: Z. Elektrochem. **54**, 560 (1950).

gehen aus der Originalarbeit hervor. Es gelingen die quantitative Trennung des Lanthans vom Nd und Sm, des Praseodyms von Nd und Sm sowie starke Konzentrationsverschiebungen von Samarium in einem Gemisch der Terbinerden. Im Kathodenraum erscheinen die Elemente in der Reihenfolge ihrer Beweglichkeiten, die am größten bei Lanthan ist und mit steigendem Atomgewicht monoton abnimmt. — Die Verff. weisen darauf hin, daß die bekannten Trennungen der Seltenen Erden durch Harzaustauscher einfacher durchzuführen sind als auf dem hier beschriebenen Wege.

A. SCHLEICHER.

Die Trennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Fällung mit Mandelsäure aus homogener Lösung beschreibt B. WEAVER¹. Man versetzt die das Gemisch der Seltenen Erden enthaltende Lösung mit gesättigter Mandelsäurelösung oder mit neutraler Ammoniummandelatlösung, bringt den pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Ammoniak oder Salzsäure auf den für das Element zur Fällung charakteristischen Wert und erreicht Anreicherungsfaktoren bis zu 14. Die Trennwirkung hängt vom pH-Wert, der Konzentration der d, l-Mandelsäure, der Temperatur und der Konzentration der Seltenen Erden ab. Sm fällt bei pH 3,5. Er bei pH 1,5 usw. Im allgemeinen hängt der zur Fällung benötigte pH-Wert von der Basizität und somit der Ionengröße des Elementes ab. Yttrium fällt abweichend von seiner Stellung im Periodensystem zwischen Gadolinium und Dysprosium, daher ist die Methode besonders zur Abtrennung des Yttriums von den Yttererden und zur Reinigung der schwereren Seltenen Erden geeignet.

Auch durch fraktionierte Fällung mit Oxalat aus homogener Lösung ist eine Trennung der Seltenen Erden möglich berichtet B. WEAVER², weiterhin. Man versetzt 100 ml der 1 g als Chloride enthaltenden Lösung des Gemisches der Seltenen Erden mit 0,5 g Methylloxalat und läßt bei 25–35° C das Fällungsmittel langsam hydrolysieren. Besonders leicht fällt Samarium, anschließend fallen die leichteren Seltenen Erden in der Reihenfolge abnehmender Ordnungszahl und die schwereren Seltenen Erden in der Reihenfolge zunehmender Ordnungszahl. Zuletzt wird Yttrium gefällt. Anreicherungsfaktoren bis 2 werden erreicht. Die Methode läßt sich besonders zur Reinigung von Samarium oder Yttrium anwenden. Die Fällung aus siedender Lösung bringt keine wesentlichen Vorteile.

K. BRODERSEN.

Die fraktionierte Trennung einiger Paare der Seltenen Erden durch Fällung aus homogener Lösung erörtern L. GORDON und K. J. SHAVER³. Die Löslichkeit der Oxalate der Seltenen Erden steigt bei Anwesenheit von Äthylendiamintetraacetat (Komplexon, Sequestrene) mit steigender Temperatur. Umgekehrt scheidet sich aus solchen heißen Lösungen beim Abkühlen wieder ein Niederschlag aus und man hat daher die Möglichkeit, aus homogener Lösung zu fällen. Mit steigendem Atomgewicht der Seltenen Erden wird die Löslichkeit des Oxalates kleiner, die Beständigkeit des Komplexonkomplexes aber größer, so daß im allgemeinen das leichtere S. E.-Metall im Niederschlag angereichert wird. — Zur fraktionierten Trennung von Lanthan und Cer versetzt man die Lösung der Perchlorate (zusammen 1 g der Metalloxyde) mit 20 ml Eisessig und 3 g Komplexon (als Ammoniumsalz), verdünnt auf 300 ml, stellt mit Ammoniak den pH-Wert 4,6–4,7 ein, bei dem die Trennung am besten gelingt, erhitzt auf 90–95° C und gibt eine gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, wobei noch keine Fällung eintreten soll. Unter Rühren läßt man abkühlen und über Nacht stehen. Der ausgeschiedene Niederschlag, der etwa die Hälfte der verwendeten Metalle enthält, wird durch ein Papierfilter abgesaugt und bei 1000° C zu den Oxyden verglüht. Die Fällung zeigt eine An-

¹ Analyt. Chemistry **26**, 476–478 (1954). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

² Analyt. Chemistry **26**, 479–480 (1954).

³ Analyt. Chemistry **25**, 784–787 (1953). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

reicherung an Lanthan von etwa 20% gegenüber der Ausgangslösung. — In ähnlicher Weise können *Prasodym* und *Neodym* fraktioniert getrennt werden, wobei Pr bevorzugt gefällt wird. — Besonders gut ist der Trenneffekt bei *Cer* und *Yttrium*, wie überhaupt die Trennung auf diesem Wege zu empfehlen ist, wenn es sich um zwei Metalle handelt, von denen das eine der Cer- das andere der Yttriumgruppe angehört. — Dagegen ist bei der *Lanthan-Cer-Trennung* das früher beschriebene Methyloxalatverfahren¹ wirksamer, das auch rascher durchzuführen ist als das Komplexonverfahren (4 Std statt 10–20 Std). G. DENK.

Die Abtrennung des Cers von den Seltenen Erden haben H. H. WILLARD und S. T'SAI YU² durch Fällung als *Cer(IV)-jodat* in Gegenwart von Peroxydisulfat aus *homogener Lösung* vorgenommen. Mg-, Al-, Co-, Ni-, Cr-, MoO₄-Ionen stören nicht. Folgende Elemente geben jedoch Niederschläge: Sr, Ba, Bi, Sn^{IV}, Pb, Ag, Hg^I, Hg^{II}, Ti^{IV}, U^{VI}, Th, Mn^{II}, Fe^{III}, Zn, Cd, Ca, Cu^{II}, Ga und In. Das Cer(IV)-jodat wird als CeO₂ zur Wägung gebracht; es kann aber natürlich auch titrimetrisch mit einem geeigneten Standardreduktionsmittel bestimmt werden. — *Arbeitsvorschrift*. Man trennt die Seltenen Erden und Cer durch Oxalatfällung von den übrigen Elementen ab, verglüht die Oxalate zu Oxyden und löst diese in warmer Schwefelsäure (2 : 1). Die Lösung verdünnt man auf 300 ml (bei 25–100 mg Ceroxyd, sonst entsprechend mehr oder weniger), gibt (je 300 ml Lösung) 8–9 ml Salpetersäure (D 1,42) zu, versetzt mit 2–10 Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd, läßt zur vollständigen Reduktion des Ce^{IV} einige Minuten stehen, kocht zur Zerstörung des Peroxyds und kühlt auf 40–60° C ab. Hierauf fügt man 3 g NH₄JO₃ (es darf kein Niederschlag entstehen) und dann 1 g (NH₄)₂S₂O₈ hinzu und rührt noch 1–2 min. Nach 1,5–2stündigem Stehen bei 70–80° C gibt man nochmals 2 g (NH₄)₂S₂O₈ hinzu und läßt wieder 2–3 Std bei 70–80° C stehen. Dann läßt man unter Rühren langsam abkühlen, wäscht 3mal durch Dekantieren mit 1%iger Jodsäurelösung, filtriert und wäscht 15mal auf dem Filter mit derselben Lösung. Den Niederschlag glüht man 15–30 min bei 800–900° C, raucht dann mit konz. Schwefelsäure ab, glüht wieder 15–30 min und wägt als CeO₂. — Ist eine zweite Fällung erforderlich, so gibt man zu dem gewaschenen Niederschlag dieselbe Menge konz. Salpetersäure, wie sie zur Fällung nötig ist, weiterhin 10 Tropfen 3%iges Wasserstoffperoxyd und erwärmt, bis die Lösung klar ist. Dann verfährt man wie oben. — Bei der Verwendung von NaBrO₃ als Oxydationsmittel läßt man nach dem Kochen der reduzierten Lösung auf 60–80° C abkühlen, gibt 3 g NH₄JO₃ und danach weniger als die Hälfte der benötigten 1,5–2 g NaBrO₃ zu, läßt 1–1,5 Std bei Raumtemperatur unter Rühren stehen, versetzt mit dem Rest des Bromats, rührt noch 30 min, läßt wieder bei Raumtemperatur stehen und verfährt weiter wie oben. K. BRODERSEN.

Germanium. N. APPALA RAJU und G. GOPALA RAO³ fanden, daß Spuren von Germanium eine intensive grünlichgelbe *Fluoreszenz* mit einer Lösung von *Resacetophenon* (R) in konz. Schwefelsäure oder sirupöser Phosphorsäure im UV-Licht ergeben. Kein anderes Metall stört. Von Anionen gibt Borat eine blaue Fluoreszenz⁴, Nitrit, Nitrat, Fluorid und Chromat löschen die Fluoreszenz. Bromid, Jodid und Chlorat löschen sie nur in schwefelsaurer, nicht aber in phosphorsaurer Lösung. Da bei Anwendung von Schwefelsäure außerdem die Lösung sich bräunlich verfärbt, ist Phosphorsäure als Lösungsmittel geeigneter. Die Verff. empfehlen daher folgendes

¹ WILLARD, H. H., u. L. GORDON: *Analyt. Chemistry* **20**, 165 (1948); vgl. diese Z. **130**, 73 (1949/50); GORDON, L., R. A. BRANDT, L. L. QUILL u. M. L. SALUTSKY: *Analyt. Chemistry* **23**, 1811 (1951); vgl. diese Z. **139**, 45 (1953).

² *Analyt. Chemistry* **25**, 1754–1756 (1953). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

³ *Nature* (London) **174**, 400 (1954). Andhra Univ., Waltair (Indien).

⁴ NEELAKANTAM and L. R. ROW: *Ind. Acad. Sci.* **16**, 349 (1942).

Verfahren. Zu 3 ml des Reagenses (0,5—1 g R/100 ml Essigsäure) werden in einem Quarzreagensglas 6 ml sirupöse Phosphorsäure gegeben. 0,1—1 ml der Germaniumlösung wird nun eingebracht und gemischt, dann wird mit der Phosphorsäure auf 10 ml aufgefüllt. Die Intensität der durch filtrierte UV-Licht (Cenco-Black-Light-Lampe) hervorgerufenen Fluoreszenz wird nun festgestellt. Sie variiert stark mit der Konzentration der Germanium-Ionen. Die Erfassungsgrenze beträgt 100 µg, die Grenzkonzentration 1:10000.

J. EISENBRAND.

Die Fällung von basischem Zinn(IV)-sulfat aus homogener Lösung haben H. H. WILLARD und L. GORDON¹ untersucht. Sie benutzten die Harnstoffmethode und erhielten einen weißen, sehr dichten und körnigen Niederschlag. Da dieser jedoch an der Glaswandung des Gefäßes festhaftet und nur schwer zu entfernen ist und außerdem relativ große Mengen anderer Metalle mitgefällt werden, kann eine Bestimmung des Zinns mit diesem Verfahren nicht durchgeführt werden. Der Niederschlag dürfte sich aber als Sammler beim Studium von Mitfällungsvorgängen eignen.

A. SCHLEICHER.

Blei. Zur *voltammetrischen Bestimmung von Blei* weisen I. M. KOLTHOFF, J. JORDAN und A. HEYNDRIX² darauf hin, daß nicht allein das Thallium(I)-Ion³ sondern auch zweiwertige Blei-Ionen in alkalischer Lösung an der *rotierenden Platinanode* reproduzierbar oxydiert werden, so daß sich auf der Bestimmung des Diffusionsstroms (bei + 0,65 V gegen die gesätt. Kalomelektrode), der der Bleikonzentration im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-3} m direkt proportional ist, eine voltammetrische Bleibestimmung speziell in sehr verdünnten Lösungen aufbauen läßt. — *Methode.* Zu mindestens 5 ml Probelösung wird Natronlauge bis zu einem Gehalt von 0,05 m zugesetzt und in dieser Lösung der Diffusionsstrom bei − 0,65 V festgestellt⁴. Zwecks Vermeidung größerer Bleidioxydabscheidungen soll die Messung in höchstens 1 min ausgeführt sein. Bei Korrektur um den Grundstrom beträgt die Genauigkeit des Verfahrens $\pm 2\%$. Da Thallium(I)-Ionen die Bleibestimmung stören, wird bei Gegenwart von Thallium mit Überchlorsäure bis zur Konzentration 0,1 m versetzt, sämtliches Tl^+ mit Chlorwasser oxydiert, überschüssiges Chlor durch Stickstoff vertrieben und wie beschrieben weiter analysiert. Eine hundertfache Thalliumkonzentration stört dann nicht. — Die Platinanode wird jeweils mit 10% igem Wasserstoffperoxyd und 1 m Salzsäure, anschließend mit 5 m Salpetersäure von abgeschiedenem Bleidioxyd gereinigt. — An Hand von Polarogrammen läßt sich zeigen, daß der Elektrodenreaktion die Gleichung $HPbO_2^- - OH \rightarrow PbO_2 - H_2O + 2e$ zugrunde liegt.

K. CRUSE.

*Die Verwendung von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator*⁵ für die Chromatitration von Blei beschreiben F. KENNY und R. B. KURTZ⁶. Die Titration wird mit 0,1 m K_2CrO_4 -Lösung im pH -Bereich von 1,9—3,0 durchgeführt. Die Einstellung des pH -Wertes muß vor dem Zusatz des Siloxenindicators (0,02—0,08 g) erfolgen.

¹ Analyt. Chemistry **25**, 170—172 (1953). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

² Analyt. Chemistry **25**, 884—887 (1953). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

³ KOLTHOFF, I. M., and J. JORDAN: J. Amer. chem. Soc. **74**, 382 (1952); vgl. diese Z. **143**, 226 (1954).

⁴ Das Halbstufenpotential der gut ausgeprägten anodischen Stufe liegt bei + 0,49 V.

⁵ Vgl. KENNY, F., and R. B. KURTZ, Analyt. Chemistry **22**, 693 (1950); **23**, 382 (1951); vgl. diese Z. **135**, 280 (1952).

⁶ Analyt. Chemistry **25**, 1550—1551 (1953). Hunter College, New York, N. Y.

Beim geringsten Überschuß an Chromat tritt durch Oxydation des Siloxens Chemilumineszenz auf, die durch ein Multiplier-Photometer an einem Dunkelraumtitriergerät angezeigt wird. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt 1,3‰. Die Methode gestattet eine rasche und genaue Bestimmung von Blei in stark gefärbten Lösungen und neben hohen Konzentrationen an Mangan, Nickel, Eisen, Zink, Calcium und Magnesium. Der durch die Anwesenheit eines dieser sechs Metalle verursachte Fehler beträgt höchstens 3‰.

J. EISENBRAND.

Zirkonium bestimmt D. BEZIER¹ durch *Titration der Lösung mit Natronlauge*. $\text{Zr}^{4+} + 4 \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})_4$. Um etwa vorhandene freie Säure, die dabei ebenfalls mit erfaßt wird, zu ermitteln, wird Zirkon durch Natriumfluorid komplex gebunden und dann wieder mit Natronlauge titriert. Der Fehler der Bestimmung beträgt etwa $\pm 0,5\%$. Die Titration wird durch alle Kationen gestört, die mit NaOH reagieren und durch alle Anionen, die mit Zr^{4+} Niederschläge geben. — *Ausführung*. Zur Lösung des Zirkonchlorids oder -sulfats (etwa 50, 60 ml) gibt man einige Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Phenolrot, titriert mit 0,2 n Natronlauge bis annähernd zum Umschlag, fugt noch 3–4 ml Überschuß hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert in der Hitze mit 0,2 n Salzsäure zurück. Zur Bestimmung der freien Säure versetzt man die Lösung mit 30 ml einer 2%igen NaF-Lösung, die mit Natronlauge auf $\text{pH} = 8$ gebracht ist und titriert mit 0,2 n Salzsäure bis zum Umschlag nach Orange.

G. DENK.

Eine Trennung von Zirkonium und Niobium und deren Abtrennung von praktisch allen anderen Elementen, die bei radioaktiven Zerfällen entstehen, ist nach E. M. SCADDEN und N. E. BALLOT² durch Extraktion mit einer Lösung von Mono- und Di-n-butylphosphorsäure in Di-n-butyläther möglich. Das Molverhältnis des verwendeten Butylphosphorsäuregemisches beträgt Di- : Mono- = 4,5 : 1. Aus der organischen Phase lassen sich Zirkon und Niob mit 4 m Flußsäure wieder extrahieren. Macht man die Lösung 1 m schwefelsauer, 2,5 m an Ammoniumsulfat, 6%ig an Wasserstoffperoxyd und 0,004 m oxalsauer, so werden durch 0,06 m n Butylphosphorsäuregemisch in Di-n-butyläther nach 15 min 99% des vorhandenen Zirkons aber nur 5% des Niobs extrahiert. Auf die gleiche Weise lassen sich auch Yttrium und Holmium aus einer Lösung, die Lanthan und Cer mit enthält, extrahieren. Auch eine teilweise Trennung von Niob und Tantal ist möglich.

K. BRODERSEN.

Zur Phosphatbestimmung titrieren W. HUBICKI, K. WIĄCEK und J. WYSOCKA³ amperometrisch mit 0,1 n Eisen(III)-chloridlösungen. Verwendet wird eine gesätt. Kalomelelektrode, eine mit Kaliumchlorid gesättigte Agarbrücke und eine rotierende, amalgamierte Platinmikroelektrode (1500 U/min). Nichtamalgamierte Mikroelektroden führen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Die Spannung beträgt — 0,1 bis — 0,2 V. Beim Titrieren wird die Ausflußöffnung der Mikrobürette in die zu titrierende Lösung getaucht. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit fügt man den 2 ml Prüflösungen 12 ml Wasser und 1 ml gesättigte Kaliumchloridlösung zu, wodurch der Titrationsendpunkt schärfer gefaßt wird. Natriumsulfat wirkt nicht so. Das pH -Optimum der zu titrierenden Lösungen liegt zwischen 3 und 4. 0,01 n Kaliumdihydrogenphosphatlösungen oder schwefelsaure Lösungen von Phosphorit konnten mit 0,2 — 2,5% Fehler titriert werden.

H. FREYTAG.

¹ Chim. analytique **36**, 175–178 (1954). École sup. Phys. Chim., Thann (Frankr.)

² Analyt. Chemistry **25**, 1602–1604 (1953). US Nav. Radiolog. Def. Lab., San Francisco, Calif. (USA).

³ Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska **6**, 169–174 (1953) [Polnisch] (dtsch. Zus. fass.) Univ. Lublin.

Das Verhalten niedrigpolymerer Phosphate bei der Anionenaustausch-Chromatographie prüfen J. BEUKENKAMP, W. RIEMAN III und S. LINDENBAUM¹. Sie untersuchten *Ortho*-, *Pyro*-, *Tri*-, *Trimeta*- und *Tetrametaphosphat* (PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$). Die Verf. stellen Gleichungen auf, um die Elutionskurven der verschiedenen Phosphorsäuren als Funktionen des pH-Wertes und der Konzentration der Eluierlösungen zu beschreiben und um die Höhe der Austauscherschicht zu berechnen. Sie prüfen die Gültigkeit der Gleichungen an zahlreichen Versuchen. Als Austauscher wird Dowex 1—X 10 (100—200 mesh) verwendet. Vor Gebrauch wird er mit dem Eluiermittel ins Gleichgewicht gebracht. Die Bestimmung der Phosphate erfolgt nach der Überführung in Orthophosphat photometrisch als Molybdovanadatophosphat. Als Eluierlösungen werden Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration benutzt, denen Pufferlösungen aus Acetat, Maleinat, Borat und Ammoniak-Ammoniumchlorid zugesetzt werden. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen sollen analytische Methoden für die kondensierten Phosphate entwickelt werden. R. KLEMENT.

Die Methode der Arsenbestimmung von B. S. EVANS² haben J. HASLAM und N. T. WILKINSON³ etwas abgeändert und vereinfacht. Nach B. S. EVANS reduziert man Arsenverbindungen mit unterphosphoriger Säure zu metallischem Arsen, oxydiert dieses wieder mit Jod und titriert das überschüssige Jod zurück. Diese Methode liefert jedoch unbefriedigende Werte. Man verfährt daher folgendermaßen: Das fein verteilte metallische Arsen wird zusammen mit einem stark oxycellulosehaltigen Filterbrei filtriert, mit Jodlösung wieder oxydiert, wobei der Filterbrei praktisch nicht angegriffen wird und schließlich das überschüssige Jod mit As_2O_3 -Lösung zurücktitriert. Der Umschlag von der gelben Jodfarbe nach der weißen der Oxycellulose ist scharf. Die Bestimmung ist auch möglich bei Gegenwart von 5 bis 50 mg Sb, welches dann im Filtrat der As-Fällung ermittelt werden kann. Mit Kupfer als Katalysator eignet sich das Verfahren auch bei Gegenwart von viel Eisen, bis zu 5 g, z. B. zur Analyse von Gußeisen. — *Ausführung.* Die Lösung, die 3- oder 5wertiges As enthalten kann, wird mit 10 ml 3 m Schwefelsäure und 75 ml konz. Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von 4 g Natriumhypophosphit wird gelinde nicht über 50° C erwärmt, dann fügt man weitere 10 g Natriumhypophosphit hinzu und kocht 15 min unter Rückfluß. Man filtriert das ausgeschiedene As unter Zusatz eines Filterbreis, den man dadurch erhält, daß man etwa 20 Filter mit 11 cm $\varnothing$ 4 Std auf dem Wasserbad mit 400 ml H_2O , 4 ml konz. Salzsäure und 20 ml ges. Bromwasser erhitzt und dann gründlich mit Wasser auswäscht. Der As-Niederschlag wird erst mit einer Lösung von 2 g Natriumhypophosphit in 100 ml Salzsäure (1 + 3) und anschließend mit einer 5%igen NH_4Cl -Lösung gewaschen. Zum Rückstand gibt man in einem durch Glasstopfen verschließbaren Kolben 50 ml Wasser, 2 g KJ, 2 g NaHCO_3 und 0,1 oder 0,01 n Jodlösung in einem Überschuß von etwa 10 ml, wodurch nach $2\text{As} + 5\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{HJ}$ das Arsen wieder aufoxydiert wird. Nach kräftigem Schütteln wird mit 0,1 oder 0,01 n bicarbonathaltiger As_2O_3 -Lösung zurücktitriert. — Bei Gegenwart von Antimon wird ebenso verfahren. Um das Antimon zu bestimmen, wird das Filtrat vom metallischen Arsen auf 350 ml eingekocht, mit 50 ml konz. Ammoniak die Hauptmenge der Säure neutralisiert und dann mit H_2S gefällt. Nach dem Waschen mit H_2S -haltigem Wasser löst man Filter und Rückstand in 20 ml konz. Salzsäure, 4 ml 10 Vol%igem H_2O_2 und 10 ml Bromwasser. Nachdem das überschüssige Brom

¹ Analyt. Chemistry **26**, 505–512 (1954). Rutgers Univ. New Brunswick, N.J.

² Analyst (London) **54**, 523 (1929); vgl. diese Z. **99**, 52 (1934).

³ Analyst (London) **78**, 390–393 (1953). Imp. Chem. Ind. Res. Deptm., Winnington, Northwich, Chesh. (England).

weggeköcht ist, wird auf 250 ml verdünnt, 5 g Na_2SO_3 zugegeben und nach 1 Std SO_2 weggeköcht. Man versetzt dann mit 10 ml konz. Salzsäure und titriert mit 0,02 n KBrO_3 -Lösung (Methylorange als Indicator). — Zur Bestimmung von As in Gußeisen wird das Gemisch aus 5 g der Probe und 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml 3 m Schwefelsäure und 15 ml konz. Salpetersäure gelöst. Nach Filtration gibt man 2 ml gesätt. KMnO_4 -Lösung hinzu, kocht 5 min, entfernt mit schwefliger Säure den Überschuß an Permanganat, raucht die Salpetersäure ab, löst den breiigen Rückstand in Wasser und bestimmt As wie beschrieben, nur gibt man auf einmal 14 g Natriumhypophosphit hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Std.

G. DENK.

Zur Bestimmung geringster Arsen- und Antimonmengen benutzt G. P. HAIGHT jr.¹ folgende *polarographische Methode*. In üblicher Weise mit Zink in 6 n Schwefelsäure entwickelter Arsenwasserstoff oder Antimonwasserstoff wird über Silicagel geleitet, das mit Silbernitrat imprägniert ist (1 g Silicagel mit 1% Silbernitrat reicht für die Adsorption von 20 μg AsH_3 und 50 μg SbH_3 je Minute für im ganzen 10 min). Das Silicagel wird dann 10–15 min auf dem siedenden Wasserbad mit 3 ml einer Lösung behandelt, die je 1 Mol Salzsäure und Weinsäure im Liter enthält. Die Behandlung wird im ganzen 3mal ausgeführt, die vereinigten Extrakte (etwas Natriumsulfit verhindert die Oxydation zum 5wertigen Ion) werden auf 10 ml aufgefüllt, 10 min mit Stickstoff durchlüftet und bei 30° C polarographiert. Die Stufe bei $E_{1/2} = -0,138 \text{ V}$ [$\text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow \text{Sb}^\circ$] wird zur Bestimmung des Antimons, die Stufe bei $E_{1/2} = -0,403 \text{ V}$ [$\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^\circ$] zur Analyse auf Arsen verwendet. Bei Mengen über 0,1 mg AsH_3 treten Fehlbeträge auf. Antimonwasserstoff wird in über 90%iger Ausbeute gefunden, trotzdem die quantitative Reduktion am Silicagel nicht völlig sicher gestellt ist.

K. CRUSE.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Arsen und Wolfram als gemischte Heteropolysäuren haben D. K. GULLSTROM und M. G. MELLON² bearbeitet. 1. *Arsenbestimmung*. Zur Herstellung der Reagenslösung mischt man Lösungen von 25 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 70–80 ml H_2O und 3,75 g NaVO_3 in verdünnter Natronlauge, neutralisiert mit Salzsäure, versetzt mit 50 ml konz. Salzsäure und füllt mit Wasser auf 250 ml auf. In einer Polyäthylenflasche ist das Reagens etwa 8 Tage haltbar. — Die zu untersuchende Lösung mit max. 30 μg As^{V} /ml wird in einem 50 ml-Meßkolben mit verdünnter Salzsäure bzw. Natronlauge neutralisiert, mit 5 ml Reagenslösung versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und bei 400 m μ gegen einen Blindansatz gemessen. Die Eichkurve wird mit Arsentestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 1–30 μg As^{V} /ml das LAMBERT-BEERSsche Gesetz. Die Färbung ist 24 Std konstant. Der Analysenfehler lag unter 2%, wenn bis zu 1 mg/ml folgende Ionen anwesend waren: Al, NH_4 , Ba, Be, Cd, Ca, Co, Cu, Li, Mg, Mn, Hg^{II} , K, Sr, U^{VI} , Zn, Acetat, Bromid, Chlorid, Fluorid, Formiat, Jodat, Nitrat, Nitrit, Oxalat, Perchlorat, Perjodat, Selenat und Sulfat. Störungen wurden durch folgende Ionen verursacht: Ag, Bi, Pb, Th, Zr^{VI} , Ni, Dichromat, Permanganat, Thiosulfat, Thiocyanat, Borat, Citrat, Tartrat, Germanat, Phosphat, Silicat, Wolframat und Vanadat. Diese Störungen lassen sich am besten durch Destillation des Arsens als Trichlorid beseitigen. 4 verschiedene Proben Pariser Grün mit Gehalten von 8–18% As wurden nach Kochen mit 5%iger Ammoniumpersulfatlösung nach dieser Methode untersucht und zeigten befriedigende Ergebnisse. — 2. *Wolframbestimmung*. Das Reagens stellt man her durch Lösen von 0,8 g NaVO_3 in 50 ml verd. Natronlauge, Neutralisieren, Vermischen mit 20 ml 85%iger Phosphorsäure und Auffüllen mit Wasser auf 100 ml. Das Reagens ist nur

¹ Analyst. Chemistry **26**, 593–595 (1954). Naval Research Lab., Washington, D.C.

² Analyst. Chemistry **25**, 1809–1813 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind.

3 Tage haltbar. — Die zu untersuchende neutrale Lösung mit 10–120 μg W/ml versetzt man mit 2,5 ml Reagenslösung und füllt auf 50 ml auf. Die Messung erfolgt gegen einen Blindansatz im Bereich von 400–460 m μ . Die Eichkurve wird mit Wolframtestlösung (200 μg W/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 10–120 μg W/ml das LAMBERT-BEERSche Gesetz. Die Färbung ist 24 Std konstant; die nichtstörenden Kationen sind die gleichen wie bei der Arsenbestimmung. Durch Abscheidung des Wolframs als Trioxyd und Lösen in verd. Natronlauge können die Störreaktionen leicht ausgeschaltet werden. 2 Standardproben mit Wolframgehalten von 18 und 75% wurden untersucht, indem man nach dem Lösen in Salzsäure und Oxydieren mit Salpetersäure die Wolframsäure abfiltrierte, wieder in verd. Natronlauge löste, neutralisierte und wie oben weiterbehandelte. Die Ergebnisse waren befriedigend. H. POHL.

Über die polarographische Bestimmung von Niob in mineral-saurer Lösung hat S. K. DHAR¹ berichtet. In geringer Abänderung der Vorschrift von I. G. STROMBERG und L. M. REINUS² wird mit der Lösung einer $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze als Standard gearbeitet und die Lösung ($2 \text{ bis } 3 \cdot 10^{-5} \text{ m an Niob}$) nach Behandeln mit Stickstoff (15 min) und Zusatz von Säure und 0,005% Gelatine zwischen –0,5 und –1,5 V gegen die Bodenelektrode polarographiert. Als Halbstufenpotentiale der maßgebenden Stufe werden angegeben:

—1,2 V in 0,12 n Salpetersäure; in 0,15 n Salpetersäure — 1,18 V bei 0,4 m Gehalt an Kaliumnitrat — 1,25 V in 0,02 n Salpetersäure und 0,6 m Gehalt an Kaliumnitrat; —0,88 V in 0,15 n Salpetersäure und 0,8 m Gehalt an Kaliumchlorid; —0,89 V in 0,16 n Salzsäure und 1 n Gehalt an Kaliumnitrat; —1,175 V in 0,14 n Überchlorsäure mit 0,48 n Gehalt an Natriumnitrat; — Die Trennung der Reduktionsstufe von einer katalytischen Wasserstoffstufe erfolgt um so besser, je größer das Verhältnis Nb:H^+ und Nb:KNO_3 ist. Die Stufenhöhe wird durch Kaliumnitratzusatz erhöht, durch KClO_4 oder K_2SO_4 aber erniedrigt. Die Stufe wird der Reduktion des Nitroniobatkomplexes $[\text{NbO}(\text{NO}_3)_5]^{--}$ zugeschrieben. Die entsprechenden Sulfato-, Chloro- und Perchlorokomplexe sind nicht reduzierbar. Die Analyse gelingt am besten in reiner 0,12 n Salpetersäure mit Hilfe von Eichlösungen, da dann maximale Stufenhöhen und annähernde Proportionalität von Stufenhöhe und Konzentration erhalten werden. K. CRUSE.

Eine schnelle und genaue Methode zur routinemäßigen Bestimmung des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren wurde von W. G. RICE-JONES³ entwickelt. Sie entspricht dem weiten Spielraum des Schwefelgehaltes der handelsüblichen Proben und gestattet, 60 Bestimmungen im Laufe eines Tages mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ durchzuführen, wobei der Schwefelgehalt zwischen Spuren und 35 und mehr Prozenten schwanken kann, selbst bei einem hohen Bariumgehalt. Die Verbrennung erfolgt bei einer mit Hilfe einer automatischen Kontrollvorrichtung konstant gehaltenen Temperatur von 1540° C in einem durch ein Quecksilbermanometer kontrollierten Sauerstoffstrom innerhalb eines Zirkonoxyd Rohres. Das Rohrmaterial ist bei 1430° C sehr zerbrechlich. Hinter dem eigentlichen Verbrennungsraum und vor dem Übergang zu den angeschlossenen Absorptionsgefäßen liegen eine feuerfeste Filterscheibe und grobes Filtermaterial. Die Absorption der in der Hauptsache aus SO_2 und O_2 bestehenden Gase geschieht

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 11, 289–296 (1954). Nation. Chem. Lab. of India, Poona (Indien).

² Ž. fis. Chim. (UdSSR) 20, 693 (1946).

³ Analyt. Chemistry 25, 1383–1385 (1953). Consol. Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail (Canada).

in einem Glasgefäß von etwa 200 ml. Das SO_2 wird jodometrisch bestimmt. Einzelangaben über die Dimensionen der Geräte und die Durchführung einer Bestimmung finden sich im Original. Angaben über die erhaltenen Werte im Vergleich mit der Schmelzmethode und derjenigen durch nasse Verbrennung sind in Tabellen niedergelegt. — Die Zersetzungstemperatur der meisten Sulfate liegt unterhalb 1400° . Die Anwesenheit von Metallen, deren Sulfate bei niedrigerer Temperatur zerlegt werden, begünstigen die der hartnäckigeren Sulfate. Die SO_2 -Entwicklung ist nach etwa 3 min beendet. Ba-haltige Proben benötigen 10–15 min. Da Sauerstoff stets im Überschuß vorhanden ist, kann das Konzentrationsverhältnis SO_3/SO_2 als konstant angesehen und aus der Temperatur-Konzentrationskurve geschätzt werden; es beträgt bei 1430°C theoretisch 98, praktisch 96% . Die zur Verbrennung vorgelegte Menge bzw. ihr prozentualer Schwefelgehalt ist von Einfluß auf die erhaltene SO_2 -Menge. So verbrennen 5 mg reinen Schwefels schneller und geben mehr SO_2 als 20 mg 25% ig gebundener Schwefel. Verwendet man die für einen bestimmten Probentyp empfohlenen Einwaagen, so ergibt die Methode befriedigende Werte. — Die Oberflächenabsorption von SO_2 durch das Verbrennungsrohr, das Filtermaterial, durch Materialstaub und schlackenartige Beschläge im kälteren und engeren Teil des Rohres müssen berücksichtigt werden. Hier können sowohl SO_3 als auch Sulfate gebildet werden. Die zur Beseitigung dieser Übelstände notwendigen Maßnahmen werden angegeben. Verfährt man allgemein nach den gegebenen Vorschriften, so ist auch der Verlust durch Verdampfung von Jod zu vernachlässigen. A. SCHLEICHER.

Eine konduktometrische Methode der Sulfat-Bestimmung haben F. SPILLNER und U. VÖGT¹ angegeben, die durch Anwendung der „Überpunktmethode“ zum Schnellverfahren entwickelt wurde. Werden die Konzentrationen von z. B. Ammoniumsulfat- und Bariumnitratlösung richtig gewählt (die Bariummeßlösung muß 25mal konzentrierter sein als die Sulfatlösung), so daß die „Reaktionsgerade“ bis zum Erreichen des Äquivalenzpunkts *horizontal* verläuft, und wird die Empfindlichkeit der Meßanordnung konstant gehalten, dann verläuft die „Überschußgerade“ stets im gleichen Winkel und es kann als Titrationsendpunkt an Stelle des Äquivalenzpunkts ein Punkt auf der Überschußgeraden verwendet werden, der sogenannte „Überpunkt“, bei dem das Anzeigeinstrument einen bestimmten Ausschlag anzeigt, der einem stets gleichen zuvor eichbaren Mehrverbrauch (etwa 10%) entspricht, den man dann korrigiert. Da sich unter diesen Umständen Abstimmungen der Widerstände und auch Rechnungen erübrigen, gelingt die Analyse außerordentlich schnell. Es muß nur laufend stark gerührt werden, die Temperatur konstant sein und zweckmäßig etwa 1 g Bariumsulfat je 500 ml zur Verhinderung von Übersättigungserscheinungen zugesetzt werden. Das Verfahren ist vornehmlich für Betriebsanalysen, weniger für wissenschaftliche Untersuchungen geeignet, da die Horizontale nicht immer exakt erfüllt werden kann. Ist die Leitfähigkeit zu Beginn der Titration größer als am Äquivalenzpunkt und wird der Unterschied in keinem Fall durch die Verdünnung bei der Titration eliminiert, dann können die Voraussetzungen zur Anwendung der Überpunktmethode auch durch Rücktitrieren oder durch Leitsalzzusatz herbeigeführt werden. Es ist eine Meßapparatur angegeben, mit der bei regelbarer Meßspannung von 1–4 V und bei 10 KHz gemessen wird, so daß eine Platinierung der Elektroden überflüssig ist. Ein Kondensator ist zur Korrektur der Phasenverschiebung eingebaut. — Wird mit Bariumchlorid titriert, so ist ein Zusatz von wenigstens 10% Nitrat-Ionen erforderlich. Die Titration von Aluminium- und Eisensulfat führt zu unbefriedigenden Ergebnissen. Auch Kaliumbromid- oder -chlorid-Lösungen lassen sich nach diesem Verfahren mit Silbernitrat vorzüglich titrieren, ebenso Zinksulfat mit Natronlauge. K. CRUSE.

¹ Angew. Chem. 66, 198–201 (1954). Gewerkschaft Viktor, Castrop-Rauxel.

Die volumetrische Bestimmung von Peroxydisulfat bei Gegenwart organischer Substanzen, die bei Polymerisationsuntersuchungen mit Persulfat als Aktivator häufig ausgeführt werden muß, haben I. M. KOLTHOFF und E. M. CARR¹ untersucht. Man kann die *jodometrische Bestimmung* bei pH 7—0 und kleiner auch bei Gegenwart reduzierender oder oxydierender organischer Substanzen gut durchführen. Zu große Mengen von Elektrolyt (besonders J⁻) ergeben geringen Mehrverbrauch (z. B. 8 g KJ in 35 ml 0,1 ml 0,01 n Thiosulfat). Methanol, Äthanol, Acrylnitril stören nicht; Allylacetat, Aceton, Formaldehyd geben geringe Störungen. Bei Gegenwart von Aceton wird die Störung durch Zugabe von 2 ml H₂SO₄ (1:1) beseitigt. Sauerstoff muß mit CO₂ entfernt werden, um Luftoxydation zu vermeiden. — *Ausführung*. Man verdünnt die Untersuchungslösung, die 5—500 mg K₂S₂O₈ enthalten soll, in einem 125 ml-Jodzahlkolben mit Wasser auf 30 ml, fügt 4 g KJ zu, läßt bei verschlossenem Kolben 15 min stehen, versetzt mit 1—2 ml 6 n Essigsäure und titriert mit 0,1 n oder 0,01 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Die *ferrometrische Titration des Peroxydisulfats* [Rücktitration des FeII-Überschusses mit Cer(IV)-sulfat] wird durch organische Substanzen, wie z. B. C₂H₅OH stark gestört. Zur Erklärung der Störung nehmen die Verf. einen radikalischen Mechanismus der induzierten Oxydation der organischen Substanz durch Persulfat an. Bei Gegenwart von Sauerstoff und in verdünnten Lösungen wird zu viel FeII verbraucht, bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen zu wenig. Durch Zufügen von Br⁻ zur Reagenslösung kann die Störung behoben werden. — *Ausführung*. 10 ml der 0,005—0,025 n Peroxydisulfatlösung verdünnt man in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit wenig Wasser, fügt 7 ml einer 5 n NaBr-Lösung zu (die Flüssigkeit soll nun 1 n an Bromid sein!) und säuert mit 2 ml 6 n Schwefelsäure an. Nach gutem Mischen gibt man 5 ml einer eingestellten 0,05 n FeSO₄-Lösung in 0,5 n Schwefelsäure dazu, verschließt den Kolben und mischt wieder gut. Das Volumen der Lösung soll nun 35 ml sein. Nach 2 min wird der FeII-Überschuß mit Cer(IV)-sulfatlösung (0,02 n in 1 n H₂SO₄) und 2 ml der Indicatorlösung (0,0005 m FeII-Phenanthrolinlösung) zurücktitriert. Als Endpunkt nimmt man die erste auftretende Farbänderung von Orange nach Gelb. Die Genauigkeit dieser Bestimmung beträgt bei 20—30 mg Persulfat $\pm 0,5\%$, bei 6 mg Persulfat $\pm 2\%$. Bei Gegenwart von Allylacetat, Allylalkohol, Methanol wurden gute Ergebnisse erzielt. K. BRODERSEN.

Zur amperometrischen Bestimmung seleniger Säure geben W. HUBICKI und M. DĄBKOWSKA² folgende *Arbeitsvorschrift*. 2 ml der zu prüfenden Lösung verdünnt man mit 20 ml Wasser oder Schwefelsäure bzw. Natriumsulfatlösung. Man taucht die Elektroden in die Flüssigkeit und titriert mit 0,1 bzw. 0,01 n Hg₂(NO₃)₂-Lösung. Die Konzentration der Schwefelsäure darf nicht höher als 0,01 n sein. Dagegen kann die Natriumsulfatkonzentration 2000mal größer sein als die der selenigen Säure. Eine 0,001 n Lösung seleniger Säure gibt reproduzierbare Werte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ bis $\pm 2,3\%$. 2 ml 0,1 n Lösung seleniger Säure verbrauchen 2,33 ml 0,1 n Meblösung. Zur Bestimmung benutzt man die übliche Apparatur mit rotierender Mikroplatin-(600 U/min) und gesätt. Kalomelektrode und einer mit Kaliumnitrat gesättigten Agarbrücke. Die Spannung beträgt 0,05—0,2 Volt. H. FREYTAG.

Uran. Zur *Bestimmung von Uran-235 in Gemischen von natürlich vorkommenden Uran-Isotopen* (U-235, U-234 und U-238) verwenden A. P. SEYFANG und A. A. SMALES³ die Methode der Radioaktivierung durch Neutronenbestrahlung und

¹ Analyt. Chemistry **25**, 298—301 (1953). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

² Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska **6**, 161—167 (1953) [Polnisch] (dtsch. Zus. fass.) Univ. Lublin.

³ Analyst (London) **78**, 394—405 (1953). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

Abtrennung der erhaltenen Ba-Spaltungsprodukte, wie sie von A. A. SMALES¹ bereits zur Uranbestimmung in Mineralien benutzt wurde. Sie ergibt den Gehalt an U-235 unter Bezugnahme auf den konstanten Isotopengehalt des natürlichen Urans. Da der Übergang von U-234 in U-235 während der kurzen hierbei verwendeten Bestrahlungsdauer neben der Halbwertszeit von $8,9 \cdot 10^8$ Jahren des U-235 vernachlässigt werden kann, so gilt das Verhältnis $A_s : A_p = G_s : G_p$, wobei A_s die korrigierte Auszählung des Standards, A_p diejenige der Probe, G_s das Gewicht des U-235 im Standard und G_p dasselbe in der Probe bedeuten. Unter Verwendung von Mikrobeträgen an U-235 und der Anwendung von kurzer Bestrahlung in der HARWELL-Säule ergaben sich genügend große Empfindlichkeiten, so daß Genauigkeiten von $\pm 2\%$ an U-235 erreicht wurden.

A. SCHLEICHER.

Eine für Strichanalysen geeignete fluorophotometrische Bestimmungsmethode von Uran in Mengen von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-10}$ g mit einer „Standard“-Fehlergrenze von $5-10\%$ beschreiben G. R. PRICE, R. J. FERRETTI und S. SCHWARTZ². *Ausführung.* Von einer Lösung unbekannten Urangehaltes wird ein aliquoter Teil zwischen 0,005 und 0,1 ml in eine kleine Platinschale ($\approx 1,5$ cm) pipettiert, unter einer Heizlampe zur Trockne verdampft, mit 0,3 g Natriumfluorid oder Natriumfluorid $- 10\%$ Natriumcarbonat versetzt und über einem Mékerbrenner oder in einem Gasofen durchgeschmolzen. Dann erfolgt Messung der unter Feuchtigkeitsausschluß erstarrten scheibenförmigen Salzschnmelze in einem photoelektrischen Fluorophotometer, das einen 1 P 21-Photomultiplikator mit Trockeneiskühlung und direkten Galvanometeranschluß in AYRTON-Schaltung besitzt. Die Fehlerquellen, bestehend in lichtabsorbierenden Begleitstoffen („Löschern“), der die Schmelze umgebenden Gasatmosphäre, dem Schmelzmaterial, der Feuchtigkeit, den Blindwerten des Fluorophotometers und ihre Herabdrückung auf ein Minimum werden eingehend diskutiert.

J. EISENBRAND.

Zur potentiometrischen Urantitration neben Eisen reduziert man nach R. B. HAHN und M. T. KELLEY³ das U^{VI} in CO_2 -Atmosphäre mit einem kleinen Überschuß Chrom(II)sulfatlösung und titriert U^{IV} mit 0,1 n Ce(IV)-sulfatlösung unter Verwendung einer Gold-Indicatorelektrode potentiometrisch zurück. Die Genauigkeit beträgt etwa 1% bei Milligrammengen Uran. Bei Anwesenheit von Eisen wird die Störung durch Zugabe von 1,10-Phenanthrolin beseitigt. — *Ausführung.* Im Titrationsgefäß gibt man zur nitratfreien Untersuchungslösung 50 μ l 36 n Schwefelsäure, füllt auf 2–4 ml auf, leitet einen CO_2 -Strom über die Lösung, rührt und gibt aus einer 50 μ l-Mikropipette 10% ige Chrom(II)-sulfatlösung zu bis zum Erreichen des Umschlagpotentials U^{VI} / U^{IV} . Nun titriert man mit 0,1 n nitratfreier Cer(IV)-sulfatlösung das Cr^{II} zum Cr^{III} , fügt 50 μ l 1,10-Phenanthrolinlösung (2,5 g in 10 ml Wasser; 6 m Schwefelsäure bis gelöst) für je 0,1 mg Eisen zu und titriert weiter bis zum Erreichen des Potentials U^{IV} / U^{VI} . Als Vergleichselektrode dient ein in die 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung tauchender Platindraht.

K. BRODERSEN.

Für die Bestimmung von Anionen in wäßrigen Uranylsalzlösungen benutzen H. O. DAY jr., J. S. GILL, E. V. JONES und W. L. MARSHALL⁴ die übliche Austauschertechnik. Die Säule ist 18 cm lang, 2 cm weit und enthält etwa 16 ml feuchtes Dowex 50 (200–400 mesh, 12% vernetzt), das durch Behandlung mit 3 m Schwefelsäure vorbereitet wird. Die potentiometrische Bestimmung der im

¹ Annu. Rep. Progr. Chem. **46**, 285 (1949); Analyst (London) **77**, 778 (1952); vgl. diese Z. **140**, 430 (1953).

² Analyt. Chemistry **25**, 322–331 (1953). Argonne National Lab., Lemont, Ill.

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 178–181 (1954). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.

⁴ Analyt. Chemistry **26**, 611–612 (1954). Nat. Lab., Oak Ridge Tenn. (USA).

Durchlauf befindlichen Säuren, wie Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Perchlor- und Dichromsäure mit Natronlauge gelingt mit einem Fehler von $\pm 0,15\%$. Die Arbeitszeit je Bestimmung einschließlich Titration beträgt etwa 20 min. Das Verfahren ist auch auf Uranylfluoridlösungen anwendbar.

R. KLEMENT.

Halogene. S. WOLF¹ hat nachdrücklich auf die Vorteile hingewiesen, die sich bei *potentiometrischen Titrationen insbesondere der Halogen-Ionen* ergeben, wenn man die erstmals von E. MÜLLER² beschriebene Capillarelektrode als Bezugselektrode ohne Überführung direkt in der Analyselösung verwendet. Wird die Capillarelektrode durch einen Silberdraht dargestellt, der mit einem am Ende zu einer Capillare verdickten Glasröhrchen überzogen wird, so ist die Anzeige zuverlässig, der Wechsel zur nachfolgenden Titration schnell möglich. Wird zur Anzeige der Spannungsänderung während der Titration ein Röhrenvoltmeter verwendet, so liegt ein Meßverfahren vor, das in seiner Einfachheit wohl kaum übertroffen werden kann.

K. CRUSE.

Die Bestimmung kleiner Fluoridmengen mit Komplexon III führt J. LASZLOVSKY³ in der Weise durch, daß er das Fluorid als PbClF fällt und in der salpetersauren Lösung des Niederschlags die Menge des Bleis mit 0,01 m Komplexon III-Lösung in Gegenwart von Eriochromschwarz T bestimmt. Wegen der beträchtlichen Löslichkeit des PbClF-Niederschlags wird das Fluorid aus heißer Lösung in möglichst kleinem Volumen mit 0,75% iger Bleichloridlösung gefällt. Der Niederschlag wird nach 24 Std auf einem Glasfilter gesammelt, mit kalt gesättigter PbClF-Lösung und mit Alkohol gewaschen. Nach dem Auflösen in wenig heißer 2 n Salpetersäure wird die Lösung mit Seignettesalz, konz. Ammoniak und wenig KCN zum Maskieren von Kupfer und 30–50 mg Indicator versetzt. Titriert wird die rötlichviolette Lösung bis deren Farbe in blaugrün übergeht. 0,2–2 mg Fluor können mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmt werden. Dieser verhältnismäßig große Fehler ist eine Folge der nicht stöchiometrischen Zusammensetzung des Niederschlags.

J. PLANK.

Die spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Fluor haben J. M. ICKEN und B. M. BLANK⁴ unter Verwendung der bleichenden Wirkung der Fluor-Ionen auf den Thoriumalizarinlack durchgeführt. Es werden dabei Mengen bis herab zu 0,05 bzw. 0,1 $\mu\text{g/ml}$ erfaßt, (je nachdem ob man ein Spektrophotometer oder ein photoelektrisches Colorimeter verwendet). — *Ausführung.* Die Fluoride werden aus der Probe durch 1- oder 2malige Destillation nach der Methode von W. B. HUCKABAY, E. T. WELCH und A. V. METLER⁵ abgetrennt. Nachdem das Destillat mit 0,05 n Kalilauge gegen p-Nitrophenol als Indicator neutralisiert ist, pipettiert man aliquote Teile (mit 0–50 $\mu\text{g F}$) in 50 ml-Meßkolben. Ferner stellt man Vergleichslösungen mit 0, 10, 20, 30, 40, 50 und 500 μg Fluor her. In jeden Kolben gibt man nun 10 ml der Lösung des Farbreagens (Gemisch aus 10 ml 0,1 n Salzsäure, 10 ml 1% iger Hydroxylammoniumchloridlösung, 40 ml 0,1% iger wäßriger Lösung von Natriumalizarinmonosulfat und 40 ml einer Lösung, die 0,05% ige an $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist). Nach dem Auffüllen zur Marke läßt man 2 Std stehen. Die Lichtabsorption wird mit einem Beckman DU-Spektrophotometer mit einer 10 mm-Zelle und einer Spaltbreite von 0,018 mm bei 525 m μ gemessen. Das Instrument wird so eingestellt, daß 100% ige Durchlässigkeit der 500 μg Vergleichs-

¹ Chemiker-Ztg. **77**, 822–824 (1953). VEB Fettchemie- u. Fewa-Werk Chemnitz.

² Z. physik. Chem. **135**, 102 (1928).

³ Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 209–212 (1954) [Ungarisch] (mit dtsh. Zus.fass.), Univ. Budapest.

⁴ Analyt. Chemistry **25**, 1741–1742 (1953). Food Res. Lab., Inc., Long Island City, N.Y. (USA).

⁵ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 154 (1947); vgl. diese Z. **136**, 213 (1952).

probe entspricht. — Statt des Spektrophotometers kann auch ein photoelektrisches Colorimeter mit einer Zelle von 22,5 mm $\varnothing$ verwendet werden, nur muß die Reagenslösung dann zusammengesetzt werden aus 10 ml 0,2 n Salzsäure, 10 ml 2% iger Hydroxylammoniumchloridlösung, 40 ml 0,1% iger Natriumalizarinmonosulfonat-lösung und 40 ml einer 0,05% igen Lösung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In jeden Meßkolben werden davon 5 ml gegeben.

P. DESCHAMPS¹ beschreibt eine vereinfachte potentiometrische Bestimmung für Chlor durch Titration mit AgNO_3 -Lösung, die auch für Mikromengen geeignet ist. Es werden zwei verschiedene Elektroden verwendet, eine Silber- und eine Gold-amalgamelektrode, die man durch elektrolytische Vergoldung eines Silber- oder Platin-bleches und anschließendes Amalgamieren erhält. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus Aceton und Wasser, dessen Acetongehalt im allgemeinen 25% beträgt, der aber in sehr verdünnten Chloridlösungen auf 90—99% steigen kann. Damit die Lösung genügend leitfähig ist, werden einige Tropfen 25% ige Schwefelsäure zugegeben. Es empfiehlt sich in konzentrierten Lösungen eine Gegenspannung von 30 mV anzulegen, z. B. durch ein LECLANCHÉ-Element von 1,5 V und 2 Widerstände (einige 1000 bzw. 200 Ohm). In verdünnten Lösungen wird der Stromkreis direkt über das Galvanometer und einen Widerstand von 200 Ohm geschlossen. Bei Lösungen, die 10^{-2} bis 10^{-3} m an Chlorid sind, ist der Sprung in der Stromstärke beim Äquivalenzpunkt sehr deutlich, in 10^{-4} bis 10^{-5} m Lösungen ist ein empfindliches Galvanometer notwendig; hier muß nach jeder Zugabe von AgNO_3 -Lösung 30 sec bis zur Ablesung gewartet werden.

G. DENK.

Bei der potentiometrischen Titration von Kaliumchlorid, -bromid und -jodid mit Silbernitratlösungen mit Hilfe der Glaselektrode beobachtete W. HUBICKI² Adsorptionseffekte, die am ausgefallenen Silberhalogenid auftreten. Die Potentiogramme bei Titration der Kaliumhalogenide mit Silbernitrat sind nicht Gerade, sondern Kurven mit charakteristischen Minima (0,1 n KCl bei etwa 10 mV, KBr etwa 15 mV, KJ etwa 30 mV). Titration von Silbernitrat mit Halogeniden liefert Kurven mit Maxima (KCl etwa 40 mV, KBr etwa 55 mV, KJ etwa 65 mV). Beide befinden sich in der Nähe des jeweiligen Äquivalenzpunktes. Zusatz von mit Silbernitrat oder Kaliumhalogeniden nicht reagierenden Elektrolyten, wie 0,1 n Natriumsulfatlösung, verändert die Potentiogramme und verringert die Maxima und Minima. Versetzt man die mit 20 ml Wasser verdünnten 2 ml Prüflösung mit 1 ml 1% iger Gelatinelösung, so ändert sich ebenfalls der Verlauf der potentiometrischen Kurven. Adsorptionsindikatoren, Pyridin und Alkohole sind ohne Einfluß. Die Titration von Quecksilber(II)-nitratlösungen mit Ammoniumthiocyanat führt hingegen stets zu üblichen Potentiogrammen. Mit der Fällung von Hg^+ - und Pb^{II} -haloiden sind ebenfalls keine Adsorptionserscheinungen verbunden.

H. FREYTAG.

Über analytische Anwendungen der Aldehyd-Cyanidreaktion machen W. J. SVIRBELY und J. F. ROTH³ einige Angaben. Versetzt man eine Natriumcyanidlösung mit einem Überschuß an Formaldehyd, so ist in der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure kein Cyanid mehr nachzuweisen. Auf Zusatz von AgNO_3 bleibt die Flüssigkeit klar. Mit Acetaldehyd oder Propionaldehyd vollzieht sich die Umsetzung in der alkalischen Cyanidlösung nur unvollständig. Die Reak-

¹ C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 100—102 (1954).

² Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska **6**, 149—159 (1953) [Polnisch] (dtsh. Zus.fass.) Anorg.-chem. Inst., Univ. Lublin.

³ Analyt. Chemistry **26**, 1377—1378 (1954). Univ. of Maryland, College Park, Md. (USA).

tion wird erst quantitativ, wenn man vorsichtig mit 0,1 n Salpetersäure gegen Bromkresolpurpur als Indicator neutralisiert (p_H 6,8—5,2) und dann 10—15 min stehen läßt. Man kann die Aldehyd-Cyanidreaktion benutzen, um Chlorid neben Cyanid zu bestimmen, indem man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlorid mit $AgNO_3$ fällt. Die Verf. geben eine Ausführungsvorschrift unter Verwendung von Propionaldehyd zum Zerstören des Cyanids. (Bedeutend einfacher kommt man nach A. MUTSCHIN¹ mit Formaldehyd zum Ziel. Cl^- , Br^- , J^- oder SCN^- können damit sehr genau neben großen Cyanidüberschüssen bestimmt werden. D. Ref.)

K. SÖLLNER.

Extraktion von Eisen(III)-rhodanid mit Tributylphosphat. M. AVEN und H. FREISER² hatten früher festgestellt, daß Tributylphosphat ein besseres Extraktionsmittel für $Fe(SCN)_3$ ist als Äther. L. MELNICK, H. FREISER und H. F. BEEGHLY³ untersuchten nun die Abhängigkeit dieser Extraktion von Temperatur, Säurekonzentration, Menge des Butylphosphats und vom Verhältnis $Fe:SCN$ näher. — Das Maximum der Extraktion erreicht man, wenn $SCN:Fe$ mindestens den Wert 4—5:1 hat. Das Gleichgewicht zwischen wäßriger und organischer Phase hat sich schon nach 30 sec langem Schütteln eingestellt. Die Temperatur steigt dabei um etwa 1° C. Für 25 ml einer 0,01 m Fe^{3+} -Lösung sind 25 ml Butylphosphat notwendig. Die Extrahierbarkeit steigt mit dem p_H -Wert an, meist wurde bei p_H 1,5—2 gearbeitet. Mit steigender Temperatur ist das Rhodanid schlechter zu extrahieren, die Abnahme beträgt zwischen 13° und 50° C 0,3% je Grad. Am besten hat sich zur Extraktion ein Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Butylphosphat, welches mindestens zur Hälfte aus CCl_4 besteht, bewährt. Das Gemisch scheidet sich sehr scharf von der wäßrigen Phase; es ließen sich damit 99,38% des Eisens herausziehen.

G. DENK.

Über die α -Picolinsäure als colorimetrisches Reagens zur Bestimmung von Eisen und Aluminium berichten A. K. MAJUMDAR und B. SEN⁴. — *Ausführung.* Zu einer Lösung, die verschiedene Mengen Eisen und Aluminium enthält, gibt man zur Reduktion des Eisens 1 ml 5%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, versetzt dann mit je 1 ml 1%iger wäßriger α -Picolinsäurelösung und 10%iger Kaliumcyanidlösung unter Umschütteln, füllt auf 50 ml im Meßkolben auf und mißt einen Teil der Lösung bei 440 m μ in einer 12 mm-Küvette. Nach der Eisenbestimmung wird ein aliquoter Teil der Lösung in einem Scheidetrichter mit 0,01 n Essigsäure auf p_H 4 eingestellt und das Aluminium mit 1 ml 1%iger Lösung von Oxin in Chloroform (nach C. H. R. GENTRY und L. G. SHERRINGTON⁵ gereinigt) und 5 ml destilliertem Chloroform durch einige Minuten Schütteln extrahiert. Den Chloroformextrakt läßt man in einen verschließbaren 50 ml-Meßkolben, der 2 g geschmolzenes Calciumchlorid enthält, ab und wiederholt die Extraktion solange, bis der Extrakt farblos ist. Die vereinigten Extrakte füllt man sodann mit Chloroform bis zur Marke auf und bestimmt bei 400 m μ gegen einen Blindansatz in 12 mm Schichtdicke die Absorption. Der maximale Fehler lag bei der Eisenbestimmung (von 20—100 μg) bei $\pm$ 5%, bei der Aluminiumbestimmung (von 20—400 μg) bei $\pm$ 1% vom Sollwert.

H. POHL.

¹ Diese Z. 99, 335 (1934).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 6, 412 (1952); vgl. diese Z. 138, 219 (1953).

³ Analyt. Chemistry 25, 856—859 (1953). Univ. Pittsburgh und Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa. (USA).

⁴ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 384—387 (1953). College Engineer., Technol., Calcutta (Indien).

⁵ Analyst (London) 71, 432 (1946); vgl. diese Z. 128, 331 (1948).

Eisen (II) und Kobalt (II). Die spektrometrische Bestimmung mit Hilfe von Terpyridin [2,6-bis-(2-Pyridyl)-pyridin] und von zwei analogen arylsubstituierten Terpyridinen (Terosin und Terosol) haben D. H. WILKINS und G. F. SMITH¹ eingehend untersucht. Die Eisen(II)- und Kobalt(II)-Komplexe von Terosin und besonders von Terosol sind im Gegensatz zur Muttersubstanz mit Hilfe alkoholischer Lösungsmittel (n-Hexylalkohol) als stark gefärbte Komplexe aus der wäßrigen Lösung isolierbar. Ihre physikalischen Konstanten, molekularer Extinktionskoeffizient und die Wellenlänge des Absorptionsmaximums wurden bestimmt. Die Bereitung der drei Reagentien wird beschrieben, und es wird auf die diesbezüglichen Arbeiten anderer Autoren verwiesen. Die sterischen Behinderungen werden aufgezeigt und die Möglichkeit einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten wird diskutiert. Perchlorsäure stört durch die Bildung eines äußerst schwerlöslichen Terosolperchlorats. Auch das Fluor-Ion stört, ebenso stören die Kationen von Cu^I, Ni^{II} und Co^{II}. Für die Eisenbestimmung kann das letztere durch Äthylendiamin maskiert werden. Neben 0,1 mg Co können 0,02–0,05 mg Fe noch mit genügender Sicherheit erkannt werden. Die Bestimmung von 0,02 mg Eisen wird nicht gestört von bis zu 100 mg Mn^{II}, Al, Cr^{III}, Alkalien und Erdalkalien, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, C₂O₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Ac⁻, SO₄²⁻ u. a. Terosol ist von den bisher beschriebenen Eisenreagentien das empfindlichste, es zeigt bei 575 mμ einen E-Wert von 26300. A. SCHLEICHER.

Verfahren zur Bestimmung von Platin, Palladium und Gold in den Silberperlen, die sich beim Probierv erfahren ergeben, werden von R. R. BAREFOOT und F. E. BEAMISH² beschrieben. Zur Trennung des Silbers von den anderen Metallen wird die Behandlung des Korns mit heißer konz. Schwefelsäure empfohlen, die günstigere Ergebnisse liefert als die häufig angewandte Behandlung mit Salpetersäure. In Schwefelsäure gehen der größte Teil des Silbers und etwas Palladium in Lösung, aber keine anderen Platinmetalle und kein Gold. In der vom Ungelösten abfiltrierten Lösung fällt man das Palladium mit 1% iger wäßriger Lösung von Natriumdimethylglyoxim, läßt bei 10°C 1/2 Std stehen, glüht dann bei 800°C, reduziert im Wasserstoffstrom und wägt. Das Palladium ist nur durch μg-Mengen Silber verunreinigt, in Lösung verbleiben höchstens 10 μg Pd. Im Filtrat vom Palladiumniederschlag kann Silber gravimetrisch als Chlorid bestimmt werden. Der Rückstand von der Schwefelsäurebehandlung wird 1 1/2 Std bei 500°C, dann 3 min im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Er besteht aus Pt, Au, Rh, Ir, ungelöstem Pd, kleinen Mengen Ag und anderen unlöslichen Substanzen. Man behandelt ihn 1/2 Std mit Königswasser in der Wärme, verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird nach Zusatz von 100 mg NaCl bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, die Lösung verdünnt und von etwa gefälltem AgCl abfiltriert. Im Filtrat fällt man Palladium mit 1% iger Natriumdimethylglyoximlösung wie oben und bringt es als Metall zur Wägung. Das Filtrat vom Pd-Niederschlag macht man 0,1 n in bezug auf Salzsäure, fällt Gold mit 1% iger wäßriger Hydrochinonlösung in der Siedehitze, glüht und wägt. Das Filtrat wird mit n Natronlauge auf pH 1,3 eingestellt, worauf man Platin nach früher beschriebenen Verfahren durch Fällung mit Zinkpulver bestimmt³. Rhodium und Iridium verbleiben bei der oben angegebenen Behandlung mit Königswasser im unlöslichen Teil. Ihre quantitative Bestimmung ist bis jetzt nicht vollbefriedigend gelungen. A. SCHLEICHER.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 338–348 (1953). Univ. Urbana, Ill. (USA).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 49–58 (1953). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

³ BLACKMORE, A. P., M. A. MARKS, R. R. BAREFOOT und F. E. BEAMISH: Analyt. Chemistry 24, 1815 (1952); vgl diese Z. 140, 441 (1953).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Qualitative und quantitative Analyse.

Für die Semimikrobestimmung des Acetylierungsäquivalents von Alkoholen haben R. E. KEPNER und A. D. WEBB¹ das Verfahren von D. M. SMITH und W. M. BRYANT² bzw. H. P. KAUFMANN und S. FUNKE³ weiter entwickelt, um kleinere Alkoholmengen analysieren zu können. Der in Abb. 1 wiedergegebene Reaktionskolben von 100 ml Fassungsvermögen kann mit einer elektrischen Heizplatte erhitzt werden, deren Durchmesser kleiner ist als der der Flüssigkeitsoberfläche im Kolben.

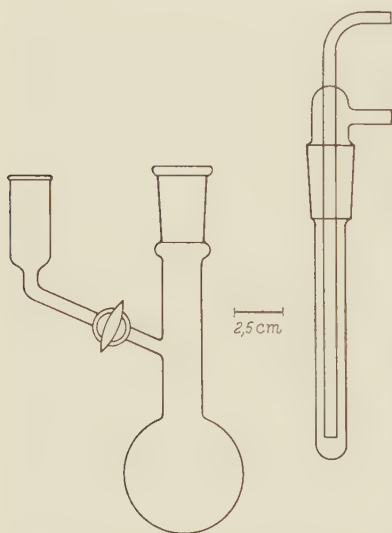


Abb. 1.

Acetylierungskolben nach KEPNER und WEBB.

Das Acetylierreagens bereitet man durch Auflösen von 0,4 Mol bidestilliertem Acetylchlorid in 1 Liter Toluol, das mit Natrium und durch Destillieren getrocknet wurde. Gut verschlossen erleidet das Reagens in 6 Monaten nur eine ganz geringe Konzentrationsänderung. Man bringt das Reagens mit einer automatischen Pipette in den mit 1 ml reinem, trockenem Toluol versehenen Reaktionskolben und setzt sofort den Kaltfingerkühler ein. Der Schliff des Kühlers und des Trichterhahns wird mit Siliconhochvakuumfett geschmiert. Dann kocht man 5–10 min über der Heizplatte, taucht den unteren Teil des Kolbens in zerkleinertes Trockeneis und läßt aus dem seitlichen Trichter 10 ml CO₂-freies destilliertes Wasser zufießen, ohne daß Luft nachgesaugt wird. Den vom Trockeneis entfernten Reaktionskolben schüttelt man kräftig zur Hydrolyse des Acetylchlorids und läßt den Gasüberschuß durch Öffnen des Hahns durch 10 ml Wasser entweichen, die man in-

zwischen wieder in den Trichter gefüllt hat. Nach Entfernen des Kühlers titriert man den Kolbeninhalt unter Schütteln mit 0,2 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als den Indicator (Verbrauch V_1 ml 0,2 n Natronlauge). Die Acetylierung einer Alkoholprobe führt man unter gleichen Bedingungen aus, nur verlängert man die Kochdauer. Flüssige Proben bringt man in zerbrechlichen Glaskölbchen ein. Im Falle sehr flüchtiger Proben kühlt man den Reaktionskolbenboden mit einem Stück Trockeneis und zerdrückt das Wägekölbchen mit einem langen Glasstab, den man mit 1 ml Toluol abspült. Feste Proben wägt man in einem Mikrowägegäslchen ein, dessen Verschluß gelockert wird, damit es sich beim Schütteln des Kolbens öffnet. Zur völligen Acetylierung primärer und sekundärer Alkohole sind 30–40 min erforderlich. Butandiol benötigt sogar 65 min. Der Laugenverbrauch beträgt V ml 0,2 n NaOH-Lösung. Das Gewicht der Probe, die ein OH-Äquivalent (Acetylierungsäquivalent) enthält, ist gleich $W/(V_1 - V) \cdot N$, worin W die Einwaage in Milligramm und N die Normalität der Lauge bedeuten. Die Genauigkeit der Methode bei Verwendung von 10–20 mg Einwaage beträgt $\pm 2\%$, die Richtigkeit ist von gleicher Größe.

H. FREYTAG.

¹ Analyt. Chemistry **26**, 925–927 (1954). Univ. Davis, Calif. (USA).

² J. Amer. chem. Soc. **57**, 61 (1935); vgl. diese Z. **112**, 302 (1938).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2549 (1937); vgl. diese Z. **116**, 442 (1939).

Ein Bestimmungsverfahren für Ameisensäure und Glykolsäure, die bei der Oxydation von *mehrwertigen Alkoholen* bzw. von *Ketosen* mit Perjodsäure entstehen, wurde von P. FLEURY, R. PERLÈS und L. LE DIZET¹ ausgearbeitet. — *Ameisensäure*. Das Reaktionsgemisch, 0,5—3 mg Ameisensäure enthaltend, wird durch Zugabe von Bariumhydroxyd von Jodsäure und überschüssiger Perjodsäure befreit. Man schüttelt 10 min lang, zentrifugiert, versetzt einen aliquoten Anteil der klaren Lösung mit einem Viertel seines Volumens an etwa 5n Schwefelsäure und zentrifugiert das Bariumsulfat ab. Aus einer Flüssigkeitsmenge von 5—20 ml extrahiert man die Ameisensäure mit alkoholfreiem Äther und wäscht den Extrakt mit 1 ml einer 0,25 m Natriumcarbonatlösung. Den etwa in der zu prüfenden Lösung enthaltenen Formaldehyd beseitigt man durch Zusatz eines gleichen Volumens gesättigter Ammoniumsulfatlösung. Aus der ätherischen Lösung vertreibt man den Äther, fügt 0,5 ml 1n Schwefelsäure zu, ergänzt das Volumen auf etwa 5 ml und versetzt mit Quecksilberreagens (20 g Quecksilber(II)-chlorid + 30 g Natriumacetattrihydrat – 8 g Natriumchlorid – 100 ml Wasser gelöst) und mit 1 ml einer 10%igen Suspension von reinem gefällten Bariumsulfat. Das Gläschen taucht man für 20 min in ein kochendes Wasserbad, kühlt, zentrifugiert, hebert die überstehende Lösung ab und wäscht den Rückstand zweimal mit je 2—3 ml Wasser. Der Rückstand wird dann mit 2–4 ml 0,02 n KJO_3 -Lösung (die 50 ml Schwefelsäure im Liter enthält) und tropfenweise mit so viel 20%iger KJ-Lösung versetzt, daß sich etwa gebildetes rotes Quecksilberjodid wieder löst. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung, deren Titer man mit der titrierten Jodatlösung gleichzeitig bestimmt. 1 ml 0,01 n Thiosulfatlösung entspricht 0,23 mg Ameisensäure. — *Glykolsäure*. Die Menge dieser Säure soll 0,5–5,0 ml einer 0,1 m Lösung entsprechen. Die Extraktion der Säure mit Äther und die Beseitigung des Formaldehyds wird wie bei der Ameisensäure vorgenommen. Nur wird die Natriumcarbonatlösung durch 1 ml 1n Natronlauge ersetzt und die Extraktionsdauer mit 8 Std bemessen. Die wie bei der Ameisensäure abgetrennte natronalkalische Lösung versetzt man mit 1 ml 1n Schwefelsäure und bestimmt die Glykolsäure nach dem früher beschriebenen Verfahren colorimetrisch². In einem Gemisch von 1 Mol Glykolsäure und 1–4 Molen Ameisensäure neben Jodsäure, Perjodsäure und Formaldehyd konnte Ameisensäure mit $\pm 3\%$ Genauigkeit erfaßt werden (1–2 mg Substanz); bei der Glykolsäure sind die Streuungen etwas größer. H. FREYTAG.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Die quantitative Bestimmung der organischen Säuren des Sorghumsirups nehmen CH. MADER und J. E. WEBSTER³ mit Hilfe der Verteilungschromatographie vor. Sie verwenden wie K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. M. MARSHALL⁴ eine Apparatur, die eine kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels erlaubt, arbeiten allerdings unter Druck. Eine Vorratsflasche, beschickt mit einem Gemisch aus 60 Vol% 1-Butanol in Chloroform, steht durch einen seitlichen Tubus in Verbindung mit einer länglichen Mischkammer, die mit reinem Chloroform gefüllt ist und der Änderung der Zusammensetzung des von unten her aufsteigenden Lösungsmittelgemisches dient. Der Überlauf der Mischkammer führt

¹ Ann. pharm. franç. **11**, 581–588 (1953). Fac. Pharm. und Centre nat. Rech. sci., Paris.

² FLEURY, P., J. COURTOIS u. R. PERLÈS: Microchem. verein. Microchim. Acta **36/37**, 863 (1951); vgl. diese Z. **136**, 223 (1952).

³ Food Technol. **8**, 171–173 (1954). A. and M. College, Stillwater, Okla. (USA).

⁴ Analyt. Chemistry **24**, 185 (1952); vgl. diese Z. **138**, 54 (1953).

über ein seitliches Rohr auf die Säule. Diese besteht aus 10 g Kieselgel, das mit 7 ml 0,5 n Schwefelsäure behandelt und dann in Chloroform aufgeschlämmt worden ist. Darüber lagert eine Schicht aus 2 g Kieselgel, das nur mit Chloroform aufgeschlämmt worden ist. Der zu untersuchende Sirup wird auf die Hälfte verdünnt und mit Schwefelsäure auf 0,5 n Acidität gebracht. 2 ml dieser Lösung werden auf die obere Schicht gegeben, worauf dann die Entwicklung mit dem Lösungsmittel beginnt. Die gesamte Apparatur wird unter Druck gesetzt. 5 ml-Proben werden in einem Kollektorsystem gesammelt und mit 0,01 n Natronlauge gegen Phenolrot titriert. Die Säuren erscheinen in folgender Reihenfolge: *Essig-, Fumar-, Aconit-, Oxal-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure*.
L. ACKER.

Die Bestimmung der Milchsäure im biologischen Material wird von J. KLEINERT¹ in einer Übersicht behandelt, wobei das colorimetrische Verfahren zur Bestimmung nach J. DAVIDSON² ausführlich beschrieben wird. Die Farbentwicklung erfolgt hierbei mit p-Oxydiphenyllösung, das Absorptionsmaximum liegt bei 570 m μ . Nach den Erfahrungen des Verf. ist die Methode zur *Milchsäurebestimmung in Milch und Käse* geeignet. Neue Übersichtspunkte ergeben sich nicht.
K. HINSBERG.

Bestimmung von Cholin. J. COTTE und E. KAHANE³ haben im Anschluß an ihre Versuche⁴ zur Cholinbestimmung das früher zur Oxydation verwendete Permanganat durch Peroxydisulfat in alkalischer Lösung ersetzt. Das Oxydationsmittel ist weniger spezifisch. Durch Vergleich beider Methoden kann man aber wertvolle Hinweise auf die Gegenwart sonst schwer festzustellender Substanzen, z. B. Betain oder Phosphorsäureester, des Cholins erhalten. Die Bestimmung wird wie früher⁴ beschrieben ausgeführt. Die Dosierung der farblosen gesättigten K₂S₂O₈-Lösung ist schwieriger als die der Permanganatlösung. Bei reinen Cholinlösungen schwankt die Ausbeute an Trimethylamin zwischen 78 und 91%. In Gegenwart anderer oxydierbarer Substanzen muß dafür gesorgt werden, daß das Oxydationsmittel immer im Überschuß vorhanden ist. Auch sind die Verluste in Gegenwart von Natronlauge wesentlich geringer als in Gegenwart von Kaliumcarbonat oder Borax. Bei der *Untersuchung von Getreidekörnern und Lecithin* wird fast dieselbe Menge an Trimethylamin gefunden wie bei alkalischer Oxydation mit KMnO₄. Der Schwefelsäureester des Cholins läßt sich mit fast gleicher Genauigkeit bestimmen. Bei Phosphorsäureestern erzielt man aber nur eine Ausbeute von 33–52%, bei Neurin schwankt die Ausbeute zwischen 71–78%, bei Betain um 50%, bei Tetramethylammoniumhydroxyd werden nur 34–43%, bei Trimethylaminooxyd werden sogar nur 6–10% wiedergefunden. Da andere oxydierbare Substanzen das Trimethylamin vor Oxydation schützen, ist es zweckmäßig, bei reinen Lösungen Glucose zuzusetzen.

Zur Bestimmung des Cholins verwenden H. D. APPLETON, B. N. LA DU jr., B. B. LEVY, J. M. STEELE und B. B. BRODIE⁵ die UV-Absorption des Komplexsalzes mit Kaliumtrijodid. Verff. haben beobachtet, daß das Cholinperjodid in Äthylendichloridlösung 2 Absorptionsmaxima im UV-Bereich zeigt, nämlich bei 295 und 365 m μ . Die letzte Wellenlänge wird zur Messung verwendet, da freies Jod bei dieser Wellenlänge fast nicht absorbiert. — *Arbeitsweise.* Man extrahiert das freie Cholin

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern), **44**, 232–247 (1953).

² J. Dairy Res. **16**, Nr. 2 (1949).

³ Bull. Soc. chim. France **1953**, 151–157. École nation. d'Agricult., Rennes und Faculté Médic., Paris.

⁴ COTTE, J. und E. KAHANE: Bull. Soc. chim. France **1950**, 639; vgl. diese Z. **135**, 237 (1952).

⁵ J. biol. Chemistry **205**, 803–813 (1953). Deptm. Health, Education and Welfare, Bethesda, Md, (USA).

aus 3 ml Plasma mit 12 ml Aceton, verdampft das Aceton im Vakuum und extrahiert die Neutralfette mit Äther. Den nun verbleibenden Rückstand löst man in 0,17 ml 12 n Salzsäure, füllt mit Wasser auf 1 ml auf und extrahiert 2 mal mit je 0,4 ml n-Butanol und 3 mal mit je 2 ml Isobutanol, um störende Substanzen zu entfernen. Sowohl n-Butanol als auch Isobutanol müssen vorher mit 2 n Salzsäure gesättigt sein. Die organische Phase wird sorgfältig mit einer feinen Capillare abgesaugt. Zum Schluß verdampft man den in der Lösung befindlichen Alkohol im Wasserbad, versetzt die 0,5 ml betragende wäßrige Lösung mit 0,2 mg KJ_3 -Reagens (15,7 g Jod - 20 g KJ - 100 ml Wasser) bei 4° C, zentrifugiert, löst nach Absaugen der überstehenden Flüssigkeit den Perjodidkomplex in Äthylendichlorid und mißt bei 365 m μ . Von den Alkoholen wird ein kleiner Teil des Komplexsalzes gelöst; aus wäßriger Lösung beträgt bei 20–100 μg Cholin der Fehler 2–3%, bei 10 μg 5% und bei 5 μg 8%. Bei Zusatzversuchen zu menschlichem Plasma beträgt der Fehler bei 5 μg 25–30%, bei 15 μg 50%. Bei Versuchen mit Gegenstromverteilung und Analyse der einzelnen Phasen wird gefunden, daß ungefähr 0,6 μg regelmäßig in Butanol gelöst sind. Aus Phosphorlipoiden wird während des Analysenganges kein Cholin abgespalten. Phosphorylcholin und Glycerophosphorylcholin reagieren nicht mit Kaliumtrijodid (letzteres wird allerdings in saurer Lösung gespalten). K. HINSBERG.

Ein gravimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Cholin in Hühnereiern und Eipalven sowie Methoden zur Bestimmung der Gesamtlipide, der lipoidlöslichen Phosphorsäure und des lipoidlöslichen Stickstoffs werden von H. HADORN und R. JUNGKUNZ¹ angegeben. — Die Gesamtlipide werden in einer von den Verff. früher beschriebenen Apparatur² mit Alkohol-Benzol (1:1) extrahiert und gewogen. Wenn die Lipide nicht klar ätherlöslich sind, werden sie gereinigt, indem man die Ätherlösung durch ein Asbestfilter filtriert und eindampft. — Zur Bestimmung des Cholins gibt man zu den aus 1 g Eintrockensubstanz isolierten ungereinigten Gesamtlipiden 4 ml 25%ige Salzsäure und 16 ml Wasser und erhitzt die Mischung 1 Std im Autoklaven bei 4,5 atü (152° C). Dabei wird Cholin quantitativ abgespalten. Nach dem Abkühlen ergänzt man das verdampfte Wasser, setzt noch weitere 5 ml Wasser sowie 0,05 g Aktivkohle (zur Entfärbung) zu, schwenkt gut um und filtriert. 20 ml des klaren Filtrats werden tropfenweise unter Umrühren mit 3 ml einer frisch bereiteten, filtrierten 4%igen Ammoniumreineckatlösung versetzt. Zur vollständigen Abscheidung der Fällung läßt man die Mischung 30 min im Eisschrank stehen. Man filtriert dann durch einen Gooch- oder Glasfiliertiegel und wäscht portionsweise (je 1 ml) mit insgesamt 6 ml Eiswasser und ebenso mit 6 ml eisgekühltem, absolutem Alkohol aus. Der Tiegel wird 30 min bei 103° C getrocknet und gewogen. 1 Teil Cholinreineckat = 0,2867 Teile Cholin. — Zur Bestimmung der lipoidlöslichen Phosphorsäure werden die aus 0,5–1,0 g Eintrockensubstanz isolierten Gesamtlipide mit 5 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge 15 min lang verseift. Die Seifenlösung wird in einer Platinschale mit 1 ml 10%iger Magnesiumacetatlösung eingedampft und verascht. In der Asche bestimmt man die Phosphorsäure entweder gravimetrisch nach Th. v. FELLEBERG³ oder colorimetrisch nach H. WUHRMANN und O. HÖGL⁴. — Zur Bestimmung des lipoidlöslichen Gesamtstickstoffs werden die aus 2 g Eintrockensubstanz gereinigten, isolierten Gesamtlipide nach KJELDAHL verascht. H. SPERLICH.

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 333–347 (1953). Lab. VSK, Basel.

² HADORN, H., u. R. JUNGKUNZ: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **93**, 277 (1951); vgl. diese Z. **136**, 155 (1952).

³ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **21**, 212 (1930).

⁴ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **35**, 273 (1944); vgl. diese Z. **130**, 283 (1949/50).

2. Auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft bezügl. Methoden.

Silicatgesteine. Zur Mikrobestimmung von Kieselsäure führen C. C. MILLER und R. A. CHALMERS¹ nach der Sodaschmelze die Kieselsäure bei geeigneten Säureverhältnissen in Silicomolybdänsäure über und fallen dann quantitativ mittels 2,4-Dimethylchinolin, das sie neben anderen Homologen am geeignetsten fanden. Da die Fällung etwas hygroskopisch ist, ist es zweckmäßig, durch Erhitzen bei 500–560° C das Silicomolybdänsäureanhydrid als Wägeform zu erzeugen. Es können in Gesteinsproben von 2–3 mg noch 1–2 mg Kieselsäure mit einem Fehler von etwa $\pm 5 \mu\text{g}$ bestimmt werden. Phosphorsäure wird miterfaßt und muß getrennt bestimmt werden². As und Ge, die in Silicaten kaum vorkommen, müssen abwesend sein; im übrigen sind Fe, Al, Ti, Mn, V, Ca und Mg ohne sichtlichen Einfluß. *Verfahren.* Man mischt 2–4 mg der feingepulverten Silicatprobe in einem 1 ml-Tiegelchen mit 25 mg wasserfreier Soda und schmelzt vorsichtig während 15 min über einem Mikrobrenner. Man bringt die Schmelze mit 0,6 ml Wasser auf einem Wasserbad möglichst zur Lösung und gießt die Suspension schnell in eine Mischung von 1,5 ml einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung und 0,45 ml einer 6,0 n Salzsäure, die sich in einem 5 cm hohem Becherglas von 2 cm Durchmesser befindet. Im Tiegel zurückgebliebene Reste spült man mit 12–13 ml Wasser zur Gesamtflüssigkeit. Nach 5 min erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbad 3–4 min lang auf 75° C und gibt unter ständigem Umrühren in 30 sec 1,55 ml 6,0 n Salzsäure zu. Man kann auch, ohne auf 75° C zu erhitzen, zur nicht mehr als 6 ml Wasser enthaltenden Lösung der Reihe nach 1,5 ml Ammoniummolybdatlösung und nach Filtration 1,5 ml 0,1 n Salzsäure und 1,5 ml Wasser zum Nachspülen zugeben und erst dann auf 75° C erhitzen. Nachdem man allmählich 1,5 ml 2,4-Dimethylchinolinlösung (2 g in 100 ml 0,25 n Salzsäure) zugesetzt und 10 min bei 70–75° C digeriert hat, kühlt man in Eiswasser und filtriert quantitativ durch einen taritierten 3 ml Filtertiegel, wobei man zum Spülen 6 ml, dann 4mal je 0,75 ml eiskaltes Wasser verwendet. Den Tiegel mit Inhalt erhitzt man im Ofen zuerst 15 min auf 120–150° C, steigert dann, um Dimethylchinolin zu vertreiben, 5 min auf 250–300° C und geht dann während 20 min auf 500–560° C, wobei für freien Zutritt von Luft gesorgt wird. Nach Abkühlung wägt man das erhaltene Silicomolybdänsäureanhydrid zur Konstanz.

In Zusammenhang mit der vorstehend beschriebenen Kieselsäurebestimmung untersuchte R. A. CHALMERS³ die Bedingungen, unter denen die spektrophotometrische Bestimmung von Phosphorsäure als Molybdänblau neben den vorhandenen Kieselsäureüberschüssen gelingt. Es ergab sich, daß bei passender Säurekonzentration die Bestimmung von 1–150 μg P_2O_5 in 5 mg-Proben eines Silicates möglich ist. Störungen durch Fe^{III} und VV werden durch Reduktion in einem Silberreduktor ausgeschaltet. As und Ge müssen abwesend sein. Die üblichen Mengen von Al, Ti, Ca und Mg stören nicht. Bis zu einem Gehalt von 25 μg P_2O_5 folgen die Lösungen dem BEERSchen Gesetz, darüber hinaus zeigt sich eine geringe Abweichung von der Linearität. *Verfahren.* Ein 5 mg-Muster des zu prüfenden Silicates schmelzt man in einem 6 ml-Platintiegelchen mit 25–30 mg wasserfreier Soda über einem Bunsen-Mikrobrenner 15 min lang, zieht die Schmelze mit 0,5 ml Wasser auf dem Wasserbade aus, versetzt in der Kälte mit 0,6–0,65 ml 6 n Salzsäure und bringt gegebenenfalls bei bis 75° C vollkommen zur Lösung. Man läßt dann durch einen Silberreduktor laufen, der aus einer Capillarröhre besteht, die auf einer Länge von 10 cm auf einen inneren Durchmesser von 2,5 mm erweitert, ist. Der erweiterte Teil ist lose zwischen Glaswoll-

¹ Analyst (London) 78, 24–32 (1953). Univ. Edinburgh, (Schottland).

² Vgl. das folgende Referat.

³ Analyst (London) 78, 32–36 (1953).

bauschen mit Silberkörnchen (36 mesh) gefüllt. Man saugt die Lösung durch den Reduktor in einen 10 ml-Meßkolben, wobei man dreimal Tiegel und Reduktormit je 1,0 ml Wasser nachspült, mischt sodann 2 ml 10% ige frisch bereitete Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (die auf 50 ml Lösung 7,5 ml n Schwefelsäure enthält), sowie 2,5 ml Molybdänsäurelösung zu (12,5 g Ammoniummolybdat ÷ 40 ml konzentrierter Schwefelsäure in 500 ml), worauf man zur Marke ergänzt. Man bringt in einem Wasserbad, auf 25°C, zentrifugiert und bestimmt vom klaren Filtrat die optische Dichte bei 750 m μ . Ein Blindwert der verwendeten Reagentien wird unter den gleichen Bedingungen festgestellt.

H. ZELLNER.

Metalle. Eine Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in Beryllpulver durch Radioaktivierung beschreiben R. C. OSMOND und A. A. SMALES¹. Das Verfahren beruht auf der Verwendung der Reaktionen ${}^6\text{Li}(n, t){}^4\text{He}$ und ${}^{18}\text{O}(t, n){}^{18}\text{F}$. Die durch die 1. Reaktion erzeugten Tritonen (t) werden zur Auslösung der 2. Reaktion benutzt; gemessen wird die Aktivität von ${}^{18}\text{F}$ und daraus der O-Gehalt durch Vergleich mit einem geeigneten Standard berechnet. — *Arbeitsvorschrift.* 18 ($\pm$ 0,3) mg des zu prüfenden Be-Metallpulvers werden mit der 7fachen Gewichtsmenge LiF gut durchgeschüttelt, so vollständig als möglich in ein Polyethylenröhrchen (5 mm lichte Weite) übergeführt und festgestampft. Das Röhrchen wird so kurz wie möglich verschlossen. Der Be-Standard bekannten O-Gehaltes wird in gleicher Weise behandelt, als Blindprobe dienen 126 mg LiF. Nach 30 min langem Bestrahlen im Meiler wird jede der 3 Proben (Analysensubstanz, Standard, Blindprobe) in einen Destillierkolben einer F-Destillierapparatur übergeführt, in den vorher bereits 0,25 g Glaswolle und 0,5 g Ag_2SO_4 mit einigen Milliliter H_2O gegeben wurden. Man fügt 60 ml 50 Vol%-ige Schwefelsäure zu, wartet bis zum Aufhören der H_2 -Entwicklung und destilliert dann bei 130–155°C im Wasserdampfstrom etwa 200 ml über. Diese erhitzt man zum Sieden, versetzt mit 2 Tropfen 10% iger NaCl-Lösung und 10 Tropfen 10% iger AgNO_3 -Lösung, kocht einige Minuten und filtriert 2 mal durch eine Glasfritte. Anschließend wird nochmals erhitzt, mit 3–4 ml 10% iger NaCl-Lösung versetzt, gekocht und 2 mal abfiltriert. Die erkaltete Lösung wird nach Zugabe von Bromphenolblauindicator und 3 ml 10% iger NaCl-Lösung mit 2 n Natronlauge neutralisiert, hierauf mit 1 ml konz. Salzsäure und 5 g festem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ auf 70°C erwärmt und nach Zugabe von 5g krist. Natriumacetat wiederholt kräftig gerührt. Dann gibt man einige Tropfen einer 0,2% igen wäßrigen Aerosollösung (Netzmittel; von der Pitman Co., New York, als 10% ige Lösung käuflich) zu, läßt abkühlen, gießt die überstehende Lösung größtenteils ab, zentrifugiert den Rückstand mit Niederschlag nach Zufügen von weiteren 2 Tropfen Aerosol und wäscht den Rückstand nacheinander mit gesättigter PbClF -Lösung, H_2O und 2 mal mit Aceton. Der Niederschlag wird dann in Aceton aufgeschlämmt, auf einen Präparatenträger übergeführt, auf der Heizplatte getrocknet, abgekühlt, gewogen, worauf man in verschiedenen Zeitabständen nach Ende der Bestrahlung die Aktivität bestimmt. Zur Auswertung zeichnet man aus den Meßdaten die Zerfallskurve ($T_{1/2} = 112 \pm 2$ min), ermittelt hieraus die Aktivität 240 min nach der Bestrahlung, bringt Korrekturen für chemische Ausbeute und β -Selbstabsorption an, rechnet auf 1 g-Quelle um und berechnet aus Blindprobe, Standard und Analysenprobe den Sauerstoffgehalt.

F. WEIGEL.

Zur Feststellung der Zusammensetzung von Kupfer- und Nickellegierungen, sowie von rostfreien Stählen, die in irgendwelchen Bauten bereits eingebaut sind und eine Analyse an Ort und Stelle verlangen, verwenden G. C. CLARK und E. E. HALE²

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 10, 117–128 (1954). Atom. Energy Res. Etabl., Harwell (England).

² Analyst (London) 78, 145–148 (1953). Howards & Sons, Ltd., Ilford, Essex.

folgendes elektrographisches *Verfahren*: Zunächst wird eine Fläche von rund 5 cm² von Farbe und Schmutz befreit. Ein Whatman-Nr. 1-Filterpapier (2,5 × 12,5 cm) wird sechsmal gefaltet (2,5 × 2 cm) und das Päckchen, mit 4–5 Tropfen 1 n Kaliumchloridlösung befeuchtet, mit einer Cu- oder Al-Elektrode (5 cm²) auf die freie Fläche angedrückt. Zwischen dieser Kathode und einer beliebigen, direkt an das Werkstück neben dem Papier angedrückten Anode wird mit 3–4 V etwa 1 min elektrolysiert. Zur Identifizierung der hierbei in das Papier eingewanderten Metall-Ionen wird der Streifen, der der Oberfläche direkt angelegen hatte, in 6 feine Streifen zerschnitten und jeder Streifen für sich nach bekannten qualitativen Testreaktionen auf Cu, Ni, Fe, Mo, Ti, Cr geprüft. Durch eine sorgfältige papierelektrophoretische Untersuchung nach F. H. BURSTALL u. Mitarb.¹ kann das Verfahren zur quantitativen Analyse ausgebaut werden.

Wie P. R. MONK² hierzu hervorhebt, genügt nach diesem Verfahren oft die Einwanderung von nur 1 µg des nachzuweisenden Metalls, so daß die Dauer der Elektrolyse oft auf 10–15 sec beschränkt werden kann. Den qualitativen Nachweis störende Metalle können häufig durch Verwendung entsprechender komplexbildender Leitsalzlösungen (NaF bei Fe) unwirksam gemacht werden. — Zur Untersuchung *rostfreien Stahls* mit einer genauer beschriebenen, industriell hergestellten Laboratoriumsapparatur wird entweder 5%ige Salzsäure oder 5%ige Ammoniumchloridlösung als Elektrolyt vorgeschlagen. Läßt man nach Aufbringen von 1 Tropfen 1%iger Rhodanammoniumlösung 1%ige Zinnchlorürlösung in 5 n Salzsäure 1 min einwirken, so bleibt nach Verschwinden der Eisenfärbung ein ziegelroter Fleck nur bei Gegenwart von Molybdän, welches auf diese Weise nachgewiesen wird. — Mit 10%iger Natriumnitratlösung als Elektrolyt und 10%iger Natriumsulfidlösung als Entwickler kann zwischen einer Zn- oder Cd-Plattierung entschieden werden. Co kann mit 5%iger Natriumfluoridlösung als Elektrolyt und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumrhodanid in Aceton als Entwickler an der lebhaft grünblauen Färbung erkannt werden. — Bei sorgfältiger Handhabung der Methode ist nicht allein die Art eines Bestandteiles, sondern auch seine Verteilung in der Unterlage feststellbar.

K. CRUSE.

Für die Bestimmung von Sauerstoff in metallischem Zinn eignet sich nach L. SILVERMAN und W. GOSSEN³ das von L. P. PEKOWITZ und W. C. JUDD⁴ für die Sauerstoffbestimmung in metallischem Natrium angewandte Prinzip. Es besteht darin, daß das Na- bzw. Sn-Metall beim Schütteln mit Quecksilber in Lösung gehen, während der als Oxyd (Na₂O bzw. SnO) gebundene Sauerstoff ungelöst bleibt. Luftsauerstoff muß sorgfältig ferngehalten werden. Die Verf. entwickelten einen einfachen Apparat (Abb. im Original), der aus einem Scheidetrichter besteht, dessen Hahnrohr durch Glasschliff in eine Saugflasche eingesetzt werden kann. Man wägt 1–5 mg von dem zu prüfenden Zinn in den Scheidetrichter ein, beschickt die Saugflasche mit etwa der 200fachen Menge Quecksilber, evakuiert und läßt etwa die Hälfte des Quecksilbers durch Neigen des Apparates in den Scheidetrichter fließen. Dieser wird nun unter Schütteln 30–60 min lang im Wasserbad erwärmt, um das Zinn vollständig zu lösen. Die Lösung wird zu neun Zehntel in eine andere Saugflasche abgesaugt. Man bringt dann nacheinander kleine Mengen

¹ ARDEN, T. V., F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, J. A. LEWIS and R. P. LYNSTEAD, *Nature* (London) **162**, 691 (1948); siehe auch diese Z. **132**, 432 (1951); **136**, 160 (1952); **137**, 36 (1952/53).

² *Analyst* (London) **78**, 141–144 (1953). Baird & Tatlock Ltd., London E C 1.

³ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **8**, 436–443 (1953). North American Aviation Co., Inc., Downey, Calif. (USA).

⁴ *Analyt. Chemistry* **22**, 1283 (1950); vgl. diese Z. **138**, 158 (1953); **144**, 210 (1955)

Quecksilber in den Scheidetrichter, schüttelt, saugt ab und wiederholt diesen Waschprozeß so oft, bis das letzte Waschquecksilber zinnfrei ist. Die Prüfung erfolgt durch Schütteln mit 10 ml Salzsäure (1:2), Trennung vom ungelösten Quecksilber, Zugabe von 2 ml 0,5%iger FeCl_3 -Lösung, 1 ml α, α' -Dipyridyllösung (0,2 mg in 100 ml H_2O) und Ammoniak bis zur Rotfärbung von Kongorotpapier und Versetzen mit 1 g NH_4HF_2 und Salzsäure (1:10) bis zur sauren Reaktion. In Abwesenheit von Zinn darf keine Rotfärbung auftreten. Ist dies erreicht, so behandelt man das im Scheidetrichter verbliebene Quecksilber, bei dem sich das gesamte SnO befindet, mit Salzsäure (1:2), entfernt das Quecksilber und bestimmt in der salzsauren Lösung das Zinn nach einer verbesserten Molybdänblau-methode. Dazu versetzt man 50 ml der Lösung mit 1 g Zink und erhitzt, während man den Kolben mit einem einbohrenden, ein Capillarrohr enthaltenden Stopfen verschließt, um den Luftzutritt abzuhalten. Nach etwa 2—3 min fügt man 15 ml Phosphormolybdänsäurereagens zu, erhitzt, kühlt unter fließendem Wasser, fügt 1—2 ml 8%ige NaHCO_3 -Lösung zu, wartet 5—10 min zur Entwicklung der blauen Farbe, schüttelt mit 20 ml n-Amylalkohol aus, trennt von der wäßrigen Phase, ergänzt mit n-Amylalkohol auf 25 ml und mißt die Absorption bei 660 m μ . Die Farbe ist etwa 45 min beständig. Die Zinnmenge entnimmt man einer Eichkurve, die mit Lösungen von 0,10—0,50 mg Zinn in Salzsäure (1:5) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt wird. Das Verfahren gibt für Sauerstoffgehalte von 0,0001% oder weniger befriedigende Resultate. Schwefel wirkt wegen der Unlöslichkeit von Zinnsulfid in Quecksilber störend. Fremde Metalle stören nicht, da sie beim Behandeln mit Quecksilber oder mit Zink entfernt werden. — *Phosphormolybdänsäurereagens*. Man löst 2,5 g Molybdänsäure in 50 ml 4%iger Natronlauge und versetzt mit einer gekühlten Lösung von 3 ml konz. Schwefelsäure in Wasser zu 50 ml. 10 ml dieser Lösung mischt man mit 4 ml 0,44%iger NaH_2PO_4 -Lösung und verdünnt mit Wasser auf 200 ml.

H. POHL.

Die Bestimmung von Mikrogrammengen Aluminium und Zink in Zinn-Blei-legierungen (Lötmetall) nach chromatographischer Abtrennung geben J. R. BISHOP und H. LIEBMANN¹ an. Die normalen analytischen Methoden können kleinere Mengen als 0,001% Al und Zn nicht bestimmen. Nach chromatographischer Anreicherung mittels einer Cellulosesäule gelingt jedoch die Bestimmung von Al und Zn in so kleinen Mengen auf polarographischem Wege. Die Genauigkeit beträgt je nach der vorhandenen Menge (1—250 μg Zn oder Al) ± 1 —20%. — *Die Abtrennung von Zinn und Blei* geschieht am besten durch Abdestillieren des Zinns als SnBr_4 . Durch Behandeln der Bromide mit Chlorsäure und konz. Salzsäure werden diese in Chloride übergeführt. Das PbCl_2 kann nun durch Filtration entfernt werden. Aluminium und Zink gehen bei diesen Operationen nicht verloren. Zinn und Blei werden zwar nicht quantitativ entfernt, verbleiben jedoch nur in Beträgen, die denen der Verunreinigungen vergleichbar sind. — *Die chromatographische Trennung* wird mit der von BURSTALL u. Mitarb.² beschriebenen Cellulosesäule ausgeführt. Die Metallchloride werden mit einer Mischung aus 96 Teilen n-Butanol und 4 Teilen konstant siedender Salzsäure eluiert. Zink erscheint zuerst im Eluat, es folgen Eisen und Kupfer, Zinn, Blei, Aluminium, Nickel, Mangan, Kobalt und Wismut werden im oberen Teil der Säule festgehalten. Man setzt etwas FeCl_3 -Lösung zu und eluiert, bis die braune Eisenzone am unteren Ende angekommen ist. Jetzt ist alles Zink entfernt. Aluminium wird von den verbliebenen Metallen außer Nickel mit einem Gemisch aus 96 Teilen Methyläthylketon und 4 Teilen

¹ Analyst (London) **78**, 117—122 (1953). Metal Box Comp. Ltd., Acton (England).

² BURSTALL, F. H., G. R. DAVIES, R. P. LINSTED and R. A. WELLS: J. chem. Soc. (London) **1950**, 516; vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53).

konstant siedender Salzsäure getrennt. Die übrigen Metalle gehen in Lösung, Al und Ni bleiben zurück. Die beiden Metalle werden anschließend mit Salzsäure (1:5) eluiert. - Die Bestimmung des Zinks und des Aluminiums in den Eluaten erfolgt nun auf polarographischem Wege, wobei für Zink die bekannte Ammoniak-Ammoniumchloridlösung mit Gelatine als Maximumdämpfer verwendet wird. Eisen (gegebenenfalls aus der obigen Markierungslösung) muß vorher als Hydroxyd gefällt und durch Zentrifugieren entfernt werden. Wägt man 2 g der Probe ein, dann läßt sich $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ Zink gerade noch nachweisen, allerdings mit Fehlern bis zu 50%. Das Aluminium bestimmt man ebenfalls polarographisch nach der Methode von H. H. WILLARD und J. A. DEAN¹. Man bringt das Volumen möglichst auf 2 ml, und kann darin 1 µg mit einer Genauigkeit von 20% bestimmen. Bei größeren Mengen ist die Genauigkeit der Bestimmung viel besser. Nickel ergibt ebenfalls eine Welle, die aber die Al-Bestimmung nicht stört.

Die spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen in Zirkonium und Hafnium haben N. E. GORDON JR. und R. M. JAKOBS² vorgenommen. 22 Elemente in Konzentrationen bis herab zu 0,001% lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ bestimmen. Man bringt Metallfeilspäne oder Oxydpulver auf die Kohlelektroden und funkt entweder mit Gleich- oder mit Wechselstrom. Die Auswertung der Aufnahmen geschieht auf übliche Weise. K. BRODERSEN.

A. A. R. WOOD³ schlägt zur Chrombestimmung in Stählen und Legierungen ein absorptimetrisches Verfahren vor, bei welchem das Chrom mit Perchlorsäure zur 6wertigen Stufe oxydiert und die erhaltene Farbe gemessen wird. Die Eisenfärbung wird durch Zusatz von Phosphorsäure beseitigt und stört praktisch gar nicht, wenn die Absorptionsmessung bei 436 mµ erfolgt (Filter: Chance OB2 und Wratten 50). Als Blindlösung dient mit schwefliger Säure reduzierte Lösung. Die Differenz der Absorptionen ist dem Chromgehalt proportional. In manganhaltigen Proben wird das entstandene Permanganat mit möglichst wenig Nitritlösung zerstört. Ni und Co geben kleine Blindwerte. V, Mo und W geben gelbe Heteropolysäuren mit Phosphorsäure. Bei hohen V- und W-Gehalten stellt man das Meßinstrument mit der Probelösung auf Null und mißt dann die Blindlösung. Es wurden unlegierte und hochlegierte Stähle und Legierungen mit Chromgehalten von 0,008–30% Cr untersucht. Die Fehler sind gering. Das Verfahren ist schnell ausführbar, die verbleibende Lösung kann unmittelbar zur Bestimmung anderer Legierungsbestandteile dienen. — Ausführung. Man löst 0,5 g Stahl oder Legierung in 20 ml Säuregemisch (300 ml Phosphorsäure [1,75] + 600 ml Perchlorsäure [1,54] im Liter) und 10 ml Perchlorsäure (1,54), erhitzt bei bedecktem Glas und erhält vom Zeitpunkt der beginnenden Cr-Oxydation an 3 min im Sieden. Nach raschem Abkühlen und Auffüllen auf 100 ml fügt man 1–4 Tr. 0,5%ige NaNO₂-Lösung (1 Tr. bei 7–14% Cr, 4 Tr. bei 1,7% Cr und weniger) zu und mißt in 0,5–4 cm-Küvetten bei 436 mµ unmittelbar nach Füllung der Küvetten. Die Blindlösung wird durch Zusatz von 4 Tr. gesätt. SO₂-Lösung gewonnen. Die Eichkurve stellt man mit 0,5 g chromfreiem Eisen mit Zusatz steigender Mengen Chromtestlösung unter den gleichen Bedingungen auf. — Stelltillierungen werden zweckmäßig unter Salzsäurezusatz gelöst. H. POHL.

Ein polarographisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Blei und Cadmium in Lithopone beschreiben R. J. MANUELE und J. P. SOSA⁴. Das Verfahren ge-

¹ Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); vgl. diese Z. **133**, 439 (1951).

² Analyt. Chemistry **25**, 1605–1608 (1953). Westinghouse Electr. Corp., Pittsburgh, Pa. (USA).

³ Analyst (London) **78**, 54–60 (1953). Elecfurn Works, Watford, Herts. (Engl.).

⁴ An. Asoc. quím. argent. **41**, 119–126 (1953). Lab. de Quím. Analít. General Lemit Eva Perón.

stattet, Cadmium neben der 7000fachen Menge Zink zu erfassen. — *Arbeitsweise.* 2–5 g des Materials werden mit 20 ml Salzsäure (1 : 1) erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff entwichen ist. Man füllt dann im 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf, filtriert, engt 25 ml des Filtrates bis zur Sirupkonsistenz ein, nimmt in 4 ml Ameisensäure auf und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird wie üblich polarographiert. Die Verff. geben eine genaue Beschreibung des verwendeten kleinen Polarographen.

IRMGARD SCHWEITZER.

Die Bestimmung von Spuren Perchlorsäure und Chlorsäure in der Elektrolytschwefelsäure von Bleiakкумуляatoren kann nach C. F. FORSTER¹ mit befriedigender Genauigkeit durchgeführt werden, indem man einmal nach Reduktion mit Titan(III)-sulfat, das andere Mal nach Reduktion mit Zink und ein drittes Mal ohne Reduktion mit Silbernitrat versetzt und die entstandenen Trübungen mißt. Die dritte Messung ergibt den HCl-Gehalt, die Differenz aus der dritten und zweiten Messung den HClO₃-Gehalt, die Differenz aus den beiden ersten Messungen HClO₄-Gehalt. — *Ausführung, Gesamtchlorgehalt.* 50 ml Elektrolyt werden, wenn nötig, mit Schwefelsäure versetzt, bis das spezifische Gewicht 1,3 beträgt. Nun fügt man 1 ml Titan(III)-sulfatlösung (15%ig in 23%iger chloridfreier Schwefelsäure) und etwa 5 g verkupfertes granuliertes Zink zu, und erwärmt 30 min (bei Gehalten über 100 µg/ml 60 min) am Rückflußkühler über kleiner Flamme. Nach Zugabe von 75 ml Wasser wiederholt man das Erwärmen für 15 min. Bei Abwesenheit von HClO₃ kann diese Wiederholung unterbleiben. Hierauf filtriert oder dekantiert man in einen 500 ml Meßkolben und füllt bei 20° C zur Marke auf. Zwei 100 ml-Abnahmen werden im 250 ml-Kolben auf 45° C erwärmt, mit 1 ml 5%iger Silbernitratlösung versetzt, rasch umgeschüttelt, worauf man die optische Durchlässigkeit unverzüglich gegen Wasser bei 420 mµ in 40 mm-Küvetten mißt. Die Übereinstimmung bei der Doppelbestimmung muß bei 0,02% liegen, sonst ist eine neue Probe anzusetzen. — *Bestimmung von Chlorsäure + Salzsäure.* Man verdünnt 50 ml des Elektrolyten mit 75 ml Wasser, gibt 5 g verkupfertes Zink zu, erhitzt 20–30 min am Rückflußkühler und verarbeitet dann, wie oben beschrieben, weiter. — *Bestimmung der Salzsäure.* 50 ml des Elektrolyten werden in 500 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in einer entsprechenden Abnahme werden Fällung und Messung wie beschrieben durchgeführt. Bei allen 3 Methoden ist eine Korrektur durch Messung eines Blindansatzes anzubringen. Steigende Mengen 0,001 n Salzsäure unter Zusatz von 10 ml Schwefelsäure (D 1,3) werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt, auf 45° C erhitzt und dann wie beschrieben weiter verarbeitet. Aus den Meßwerten erhält man die Eichkurve, die sich von 1–130 µg Perchlorsäure/ml erstreckt. Sollen Gehalte unter 0,2 µg/ml bestimmt werden, verdünnt man den Elektrolyten nur auf 100 ml. Es muß dann aber eine neue Eichkurve unter diesen Bedingungen aufgestellt werden.

H. POHL.

Über die Analyse von Schwefelsäure und sauren Schlämmen aus den Erdölprozessen berichten F. T. WEISS, J. L. JUNGnickel und E. D. PETERS². Die Analyse umfaßt die Bestimmung der *titrierbaren Acidität und von SO₂* (durch Titration mit 0,5 n Natronlauge und Jodlösung), der *Acidität plus Estergehalt* (= *Gesamtacidität*) (Titration mit 0,5 n Natronlauge nach Hydrolyse der Ester), der *freien Schwefelsäure* (durch Fällung als Anilinsulfat und Titration des Niederschlages mit 0,5 n Natronlauge), und der *wasserunlöslichen Bestandteile* (direkte Volummessung in einem gradierten Zentrifugenglas). — In Gemischen aromatischer Sulfonsäuren,

¹ Analyst (London) **79**, 90–95 (1954). Post Office Engineering Dept., Islington.

² Analyt. Chemistry **25**, 277–284 (1953). Shell Development Co., Emeryville, und Shell Chemical Corp., Pittsburg, Calif. (USA).

wie sie bei der Herstellung von Schmierölen und Alkylatreinigungsmitteln anfallen, werden noch bestimmt *nichtflüchtiges Neutralöl*, *Sulfonsäuren* und deren *durchschnittliches Äquivalentgewicht*. Bei der Mehrzahl der ausführlich beschriebenen Verfahren handelt es sich um Modifikationen der ASTM-Methoden¹. G. DENK.

Die freien Phenole und Kresole in Phenol- und Kresol-Formaldehydharzen und den daraus hergestellten Preßpulvern können nach J. HASLAM, S. M. A. WHETTEM und G. NEWLANDS² auf folgende Art bestimmt werden: Man löst die Probe in wäßriger Natronlauge, fällt das Harz (und die Füllstoffe) durch Neutralisation der Lösung auf pH 4,5, filtriert und treibt die Phenole durch Wasserdampfdestillation aus dem Filtrat aus. Im Destillat werden die Phenole bromometrisch bestimmt. Zur Bestimmung von Phenol und Kresolen nebeneinander dient das unterschiedliche Verhalten gegenüber MILLONS Reagens, mit dem Phenol eine tiefrote Färbung, die Kresole dagegen gelbe Färbungen geben. In der besonderen Klasse von Kresolharzen, die aus m- und p-Kresol hergestellt werden, können die beiden Isomeren nebeneinander bestimmt werden, indem man in einer Probe die Summe durch amperometrische Titration mit Bromid-Bromatlösung, in einer zweiten Probe das Verhältnis p-Kresol zu m-Kresol spektrophotometrisch auf Grund der Nitrosaminfärbung feststellt. — *Ausführung. Freie Gesamtphenole.* Bei voraussichtlich 10—20% freien Phenolen wägt man 2 g Harz oder 5—10 g Preßpulver ein, löst in der Siedehitze in 50—200 ml 10%iger Natronlauge, verdünnt nach dem Abkühlen auf etwa 200 ml und stellt mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 4,5 (Indicatorpapier) ein. Das gefällte Harz wird abfiltriert und gut mit kaltem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit verdünnt man im Meßkolben auf 500 ml. 250 ml dieser Lösung werden der Dampfdestillation unterworfen, bis 350—400 ml Destillat gewonnen sind, das man im Meßkolben auf 500 ml ergänzt. 250 ml hiervon versetzt man in einem Jodierungskolben mit 50 ml 0,1 n Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung und 10 ml 20 Vol%ige Schwefelsäure, fügt nach einstündigem Stehen im Dunkeln 15—20 ml 10%ige Kaliumjodidlösung zu, titriert das freigesetzte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung auf hellgelb, löst den voluminösen Tribromphenolniederschlag mit einigen Milliliter Chloroform und beendet die Titration gegen Stärke als Indicator. Eine Blindprobe wird gleichzeitig durchgeführt. 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 0,00157 g Phenol oder 0,00236 g Kresol. — *Bestimmung des Verhältnisses von freiem Phenol zu freiem Kresol.* Der Stammlösung des Dampfdestillats entnimmt man eine 3,0 ml Verbrauch an 0,1 n Bromid-Bromatlösung entsprechende Menge und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Je 5 ml dieser Lösung pipettiert man in zwei Reagensgläser (A und B). In zwei andere gleiche Gläser gibt man je 5 ml einer Standardphenollösung (2,5 ml 1%ige wäßrige Phenollösung mit Wasser auf 100 ml verdünnt) (Proben C und D). Allen Gläsern fügt man je 5 ml MILLONS Reagens aus einer Bürette zu. — [MILLONS Reagens. Man versetzt 2 ml Quecksilber mit 20 ml konz. Salpetersäure, verdünnt nach beendeter Reaktion (etwa 15 min) mit 35 ml Wasser und löst etwa ausgefallenes basisches Quecksilber(II)-nitrat durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure. Hierauf fügt man tropfenweise 10%ige Natronlauge zu, bis gerade eine leichte Trübung bestehen bleibt und versetzt dann mit 5 ml durch Luftstrom von Stickstoffoxyden befreiter Salpetersäure (1:4). Das Reagens ist 2 Tage lang haltbar]. — Die Reagensgläser A bis D stellt man 30 min lang in ein Wasserbad von 100° C, kühlt dann in kaltem Wasser 10 min lang ab, versetzt mit je 5 ml der verdünnten Salpetersäure, A und C

¹ Amer. Soc. Testing Materials. „ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants“ (1951).

² Analyst (London) 78, 340—347 (1953). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

außerdem mit 3 ml Formaldehydlösung (2 ml einer wäßrigen 40 Vol % igen Lösung, auf 100 ml verdünnt). Der Inhalt aller Reagensgläser wird mit Wasser auf 25 ml verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Je 20 ml pipettiert man aus C (Phenolblindlösung) und D in 100 ml-Meßkolben, versetzt mit je 5 ml verdünnter Salpetersäure, ergänzt zur Marke und füllt in Büretten. Die Phenolstandardlösung D enthält nun 0,00001 g Phenol ml. In zwei 50 ml-NESSLER-Zylinder gibt man je 10 ml der Lösungen A und B. Aus der D-Bürette läßt man zur A-Lösung eine geringe Menge Phenolstandard zulaufen und eine gleiche Menge von C zur B-Lösung. Man verfährt so, bis die Färbung in beiden NESSLER-Zylindern identisch ist. Die Einstellung auf Farbgleichheit muß rasch erfolgen. Es sind dann Gramme Phenol je 100 ml Probelösung $P = v_p \times 0,00001 \times 50$ (v_p = verbrauchte Milliliter D-Lösung). Zieht man vom gesamten Bromid-Bromatverbrauch die auf Phenol entfallende Menge ab ($P \cdot 0,00157$), so ergibt sich die Menge Kresol. — Die *amperometrische Bestimmung der freien Gesamtkresole* wird in einem aliquoten Teil des Dampfdestillats nach I. M. KOLTHOFF und F. A. BOVEY¹ durchgeführt. Wurden V ml 0,1 n Bromid-Bromatlösung von v ml Dampfdestillat verbraucht, so sind je Milliliter $2,7 V \cdot v$ mg Gesamtkresol berechnet als p-Kresol bzw. $1,8 V/v$ mg berechnet als m-Kresol vorhanden. *Bestimmung des Verhältnisses von freiem p- zu freiem m-Kresol.* Zur Konstruktion der Eichkurven gibt man aus der Mikrobürette 0,6—1,4 ml der Standardkresollösungen (1 ml = 1 mg Kresol) in 50 ml-Kolben, fügt je 1,4 ml n Kalilauge zu und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 5 ml 80% iger Essigsäure, versetzt mit 5 Tr. konz. Schwefelsäure und mit 2 Tr. gesättigter Natriumnitritlösung und verfährt weiter nach S. A. SAVITT, A. M. GOLDBERG und D. F. OTHMER². Zur Bestimmung in einer Probe entnimmt man dem Dampfdestillat eine Menge, die, entsprechend der vorangehenden amperometrischen Titration, sich aus der Beziehung $v/2,25 V$ ml ergibt (Mittelwert für ein mg des 1 + 1 Gemisches von m- und p-Kresol) und verfährt wie vorhin angeführt. Mit Hilfe der Titrationswerte und des Trommelwerts am Photometer ermittelt man an Hand der Eichkurven den Gehalt an m- und p-Kresol im Dampfdestillat und deren Verhältnis zueinander.

H. FREYTAG.

Die isomeren Xylole lassen sich nach A. BERTON³ mittels der Ultraviolettabsorptionsspektren ihrer Dämpfe mit großer Empfindlichkeit und einer mittleren Genauigkeit von $\sim 10\%$ bestimmen. Die Methode wurde in ihren Einzelheiten bereits beschrieben⁴. Die Lösungen der Xylole haben nicht so scharfe und gut von einander unterschiedene Absorptionsbanden wie die Dämpfe. Die Analyse auf Grund der Untersuchung der Lösungen ist schon früher empfohlen worden⁵. — *Arbeitsweise.* Ein bestimmtes Volumen der Probe wird in einer Glocke verdampft und die mit dem Dampf beladene Atmosphäre in eine mit planparallelen Quarzscheiben abgeschlossene Röhre gebracht, die vom Strahlenbündel einer Ultraviolettlampe (H_2 -Entladungsröhre) durchsetzt wird. Ist die Dampfmengende relativ gering, so kann die Messung durch Verlängerung der Röhre empfindlicher gestaltet werden. Der Verf. benutzte eine 5 m lange Röhre. Zur Bestimmung selbst verwendet man für p-Xylol die sehr starke Bande bei 2722 Å, für m-Xylol die starke bei 2705 Å und für o-Xylol die mittlere Bande bei 2685,5 Å. Alle sind genügend isoliert. Die Erfassung von 0,1% p-

¹ Analyt. Chemistry **19**, 498 (1947); vgl. diese Z. **129**, 301 (1949).

² Analyt. Chemistry **21**, 516 (1949); vgl. diese Z. **131**, 300 (1950).

³ C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 1679—1681 (1953).

⁴ BERTON, A.: Ann. Chimie **19**, 394 (1944); Peintures, Pigments, Vernis **1952**, 704.

⁵ VANGHN, R. T., and A. E. STEARN: Analyt. Chemistry **21**, 1361 (1949). — COGGESHALL, N. G.: Analyt. Chemistry **22**, 381 (1950); vgl. diese Z. **131**, 393 (1950); **132**, 187 (1952).

1% m- und 5% o-Xylol ist möglich. Die Aufnahmen der Proben zugleich mit Vergleichsmustern erfolgen unter gleichen Bedingungen auf der gleichen Fotoplatte und werden mikrophotometriert.

H. FREYTAG.

Erdöl. Eine Schnellmethode zum Nachweis und zur Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Erdölfractionen, die unter 315°C siedend, entwickelte E. A. PASQUINELLI¹. Benutzt wird hierzu die Bildung von Pikraten, die je nach Kohlenwasserstoff gelb, orange oder rot gefärbt sind. Zur quantitativen Bestimmung schüttelt man die Probe mit einem bestimmten Volumen Pikrinsäurelösung in Nitrobenzol. Die Volumenabnahme der oberen Kohlenwasserstoffschicht ist ein Maß für den Gehalt der Probe an Aromaten. Die Resultate sind auf $\pm 1\%$ genau. Die Methode ist spezifisch für aromatische Kohlenwasserstoffe. Olefine stören nicht. Das Verfahren ist also bei Crackingsprodukten direkt anwendbar. — Zur Herstellung des Reagenses löst man $217,5 \pm 0,1\text{ g}$ 24 Std lang bei 115°C getrocknete Pikrinsäure unter Rühren in Nitrobenzol und verdünnt damit bei $20 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ auf 1000 ml. Das Reagens testet man mit Gemischen reiner Kohlenwasserstoffe, z. B. mit einer Lösung von 10% Toluol in n-Heptan. Die Menge Reagens, die man der Probe zusetzen hat, hängt vom mittleren Molekulargewicht des zu untersuchenden Gemisches ab. Die Reagensmengenzusätze ergeben sich aus dem für jedes Gemisch berechneten Molekulargewicht. Handelt es sich um ein Leichtdestillat (Kerosin, Naphtha), so findet man das mittlere Molekulargewicht nach der Methode von K. WATSON und E. F. NELSON². Bei einem mittleren Molekulargewicht von über 100 kann die Probe, wie sie ist, analysiert werden. Eine Probe mit einem mittleren Molekulargewicht unter 100 verdünnt man mit einer schweren Fraktion mit bekanntem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das Molekulargewicht des Gemisches setzt sich additiv aus den Molekulargewichten seiner Komponenten zusammen. Die Reagensmenge errechnet sich, wie gefunden wurde, aus der Beziehung $R/H = 0,004 M + 0,4$, worin R das Reagensvolumen in Milliliter, H das Probenvolumen in Milliliter und M das Molekulargewicht der Probe bedeuten. Die Formel ist gültig mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,7\%$ bei einer Arbeitstemperatur von $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ und einem Reagensgehalt von 21,75 Gew % für Molekulargewichte der Proben von 100–400 und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen bis zu 25%. — Zur Bestimmung gibt man 10 ml der mit Calciumchlorid getrockneten Probe in ein auf 0,1 oder 0,2 ml graduiertes 30 ml-Reagensglas. Man verschließt es mit einem Gummistopfen, stellt es für 5 oder 10 min in ein Bad von $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ und versetzt mit der in dem gleichen Wasserbad aufbewahrten berechneten Reagensmenge. Nun schüttelt man 2 min lang stark in der Achsenrichtung, stellt das Glas wieder für 10 min senkrecht in das Bad und liest die Verminderung des Volumens der oberen Schicht auf $\pm 0,05\text{ ml}$ genau ab. Der Ablesewert liefert mit 10 multipliziert direkt den Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Volumprozenten. — Die qualitative Prüfung nimmt man mit 20 ml der Probe vor, die man 10 sec lang mit 1,0 ml Reagens kräftig schüttelt. In diesem Falle erhält man nur eine einzige gefärbte Phase. Man filtriert notfalls, wenn Trübungen oder Kristalle auftreten sollten, nach 10 min und mißt die Färbung, die nach Ton und Intensität für die geprüfte Probe charakteristisch ist und von der Menge, dem Molekulargewicht und der Struktur der anwesenden aromatischen Kohlenwasserstoffe abhängt. In Abwesenheit störender Substanzen lassen sich einzelne Kohlenwasserstoffe photometrieren, da die Färbungen dem BEER-LAMBERTSchen Gesetz gehorchen. Ergebnisse der qualitativen Tests sind den Tabellen des Originals zu entnehmen.

¹ Analyt. Chemistry **26**, 329–342 (1954). Destileria de Yacimientos Petroliferos Fiscales, Puerto Eva Perón (Argentinien).

² Ind. Engng. Chem. **25**, 880 (1933).

Zur Abtrennung und Wiedergewinnung von Thiolen (Mercaptanen) aus Destillaten eignet sich nach R. L. HOPKINS und H. M. SMITH¹ die Extraktion mit einer 2 n Lösung der Natriumverbindung von Äthanolamin ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{ONa}$) in wasserfreiem Äthylendiamin. Das darauf aufgebaute Verfahren liefert für praktische Zwecke quantitative Ergebnisse für Destillate, die zwischen 111° und 150° C sieden. Aromatische oder andere Verbindungen, die im Extraktionsreagens etwas löslich sind, entfernt man durch Waschen des Extraktes mit Isopentan. Durch Ansäuern der Lösung und Dampfdestillation gewinnt man die Mercaptane aus dem Gemisch. In den Mercaptanen noch enthaltenes Äthylendiamin wäscht man mit Wasser aus. Nach dem Verfahren lassen sich Gesamtdestillate behandeln, doch ist ein Konzentrieren der Mercaptane mittels Adsorption an Aluminiumoxyd vor der Extraktion vorzuziehen. Die Wirksamkeit des Verfahrens wird an für verschiedene Thiole mit 6—16 C-Atomen dargelegt. Es wird auch ein Arbeitsschema für die getrennte Isolierung der verschiedenen Schwefelverbindungen aus Erdöldestillat angegeben.

Für die quantitative Bestimmung von Porphyrinen in Erdöl entwickelt S. GROENINGS² ein spektrophotometrisches Verfahren. Das Porphyrinaggregat wird aus dem Erdöl mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig extrahiert, dann in Chloroform übergeführt und in dieser Lösung bei zwei charakteristischen Wellenlängen (500 und 530 m μ) gemessen. Der Gehalt wird aus Eichkurven entnommen, die man mit Standardlösungen von aus dem Erdöl isolierten Porphyrinen aufstellt. Bei Durchführung der Extraktionen und der colorimetrischen Messungen sind viele Einzelheiten zu beachten, die im Original ausführlich behandelt sind. Die Kenntnis der Porphyrine ist von Interesse für Studien über den Ursprung des Erdöls.

H. FREYTAG.

Zur Untersuchung von synthetischem Kautschuk (GR—S) beschreiben F. J. LING, J. M. PETERSON, D. M. EDWARDS und W. L. ACHERMAN³ ein Verfahren, bei welchem die Kautschukprobe vollständig in Lösung gebracht wird und die Einzelbestimmungen in dieser Lösung ausgeführt werden. Dadurch werden die sonst erforderlichen Extraktionen mit ihren durch unvollständige Lösung bedingten Fehlern vermieden. — *Ausführung.* Man löst 5 g der fein zerteilten Probe in 200 ml eines Gemisches von 5 Teilen Toluol und 1 Teil absolutem Äthanol, indem man die Probe in kleinen Anteilen in das am Rückflußkühler siedende Lösungsmittelgemisch einträgt und schließlich mit dem Lösungsmittel in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke auffüllt. In aliquoten Anteilen der alsbald zu verwendenden Lösung bestimmt man den Stabilisator, die organische Säure bzw. Seife und das gebundene Styrol. Bringt man noch Korrekturen für Asche, Feuchtigkeit und andere flüchtige Bestandteile an, so kann eine vollständige Bestimmung der hochpolymeren und nichtpolymeren Bestandteile durchgeführt werden. — *Die Bestimmung des Stabilisators* erfolgt, indem man 3 ml der Probelösung mit Methylcyclohexan auf 100 ml verdünnt, die UV-Absorption dieser Lösung mißt und einen Korrektionsfaktor für die Polymerabsorption anbringt. Die Absorptionsmessung wird für den Stabilisator PBNA (Phenyl-2-naphthylamin) bei 309 $\pm$ 1 m μ , für BLE (Reaktionsprodukt von Aceton und Diphenylamin) und für Stalite (heptiliertes Diphenylamin) bei 288 $\pm$ 1 m μ durchgeführt. — *Zur Bestimmung der organischen Säure* titriert man mit 0,1 n alkoholischer Natronlauge, zur *Bestimmung der Seife* mit 0,05 n alkoholischer Salzsäure, in beiden Fällen gegen m-Kresolpurpur als Indicator. Dieser Indicator ergibt den am deutlichsten zu erkennenden Endpunkt bei den

¹ Analyt. Chemistry **26**, 206—207 (1954). Bur. of Mines, Bartlesville, Okla.

² Analyt. Chemistry **25**, 938—941 (1953). Shell Developm. Co., Emeryville, Calif.

³ Analyt. Chemistry **25**, 1511—1515 (1953). Nation. Bur. Stand., Washington.

Titrationen. — Das gebundene Styrol wird bestimmt, indem man 25 ml der austrierten Lösung mit 100 ml eines Gemisches 2-Propanol-Wasser (85:12) schüttelt, die ausgefallenen Polymeren zu einer 0,75 mm dicken Platte preßt und diese mit einem Gemisch von Toluol-absolutem Äthanol (30:70) 15 min unter Rückfluß extrahiert. Nach dem Trocknen bei 100° C mißt man den Brechungsindex nach A. ARNOLD, J. MADORSKY und L. A. WOOD¹.

Das obige Titrationsverfahren ist nur für Proben anwendbar, die keine freie Mineralsäure enthalten. Ist freie Schwefelsäure von der Herstellung her zugegen, so versetzt man nach F. J. LINNIG und A. SCHNEIDER² die wie oben erhaltene Kautschuklösung mit 30 ml 95%igem Äthanol (um eine gewisse Menge Wasser in die Lösung einzuführen) und titriert erst dann mit 0,1 n alkoholischer Natronlauge bis zur gelben Farbe des Bromkresolindicators. Die organische Säure ergibt sich, indem man bis zur bleibenden Purpurfärbung weiter titriert. In den beiden Originalarbeiten sind für alle Verfahren genaue Arbeitsvorschriften angegeben. H. FREYTAG.

Zur Nicotin- und Teerbestimmung im Tabakrauch entwickelten M. STAUB und H. FURRER³ eine einfache Apparatur, die das Abrauchen von Zigaretten bei kontrolliertem Unterdruck ermöglicht. In Nachahmung des natürlichen Rauchens erfolgt alle 15 sec ein Zug. Der Rauch wird durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die erste mit 30 ml Chloroform und 30 ml etwa 0,1 n Schwefelsäure, die zweite nur mit 30 ml 0,1 n Schwefelsäure beschickt sind. — Zur Ermittlung des Nicotins bringt man den Inhalt beider Waschflaschen in einen Scheidetrichter und spült sie sowie die Zu- und Ableitungsrohre mit 30 ml Chloroform und dann mit 30 ml Wasser nach. Die vereinigten Flüssigkeiten schüttelt man durch und überführt die Chloroformschicht in einen gewogenen Erlenmeyerkolben, wobei ausgeschiedene, flockige emulgierte Chloroformreste in der wäßrigen Schicht zurückgehalten werden. Man filtriert die schwefelsaure wäßrige Phase durch ein nasses Filter in einen 250 ml-Becher, wäscht mit Wasser nach, erwärmt auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches, kühlt ab und fügt im Destillationskolben 50 g Natriumchlorid und nach Neutralisation mit n Lauge 10 g festes Kaliumcarbonat zu. Man destilliert im Wasserdampfstrom, titriert das Destillat (120 ml) mit 0,25 n Salzsäure gegen Methylrot auf Rosa und versetzt mit 0,3 ml Überschuß an Säure. Man fällt mit 60 ml 0,05 m Pikrinsäurelösung und führt die weitere Bestimmung nach M. STAUB und H. FURRER⁴ aus. Zur Bestimmung der chloroformlöslichen Teeranteile wird aus der im Erlenmeyerkolben befindlichen Chloroformschicht das Chloroform auf dem Wasserbad entfernt und der Kolben nach kurzem Aufenthalt im Vakuumexsiccator zurückgewogen. Bei nochmaligem Evakuieren soll sich das Gewicht um nicht mehr als 1—2 mg vermindern. H. FREYTAG.

Pflanzenschutzmittel. Eine Methode zur Bestimmung des Quecksilbers in Phenylquecksilber(II)-bromid und daraus hergestellten, trocknenfungiciden Präparaten wurde von K. KÁMEN⁵ ausgearbeitet. — Arbeitsweise. Man versetzt 0,6 g der homogenisierten Probe mit 25 ml kalter 75%iger Schwefelsäure, fügt in acht Portionen insgesamt 2,5 g Kaliumpermanganat zu, läßt bei Raumtemperatur unter gelegentlichem

¹ Anal. Chemistry **23**, 1656 (1951); vgl. diese Z. **139**, 60 (1953).

² Anal. Chemistry **25**, 1515—1517 (1953).

³ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 371—377 (1953). Kantonales Lab., Zürich (Schweiz).

⁴ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 490 (1952); vgl. diese Z. **141**, 398 (1954).

⁵ Chem. Listy **47**, 1008—1013 (1954). [Tschechisch]. Univ. Prag und Labor. des Volksbetriebes, Spolana, Neratovice. (ČSR).

Schütteln 15 min stehen und stellt dann den Kolben auf das heiße Wasserbad, wobei man durch Umschwenken Aufwallen möglichst verhindert. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Std setzt man erneut insgesamt ungefähr 3 g KMnO_4 zu und zwar etwa 0,5 g alle 20–30 min. Bei der letzten Zugabe soll kein Bromdampf mehr entweichen. Danach erwärmt man noch 30 min, setzt 5 ml konz. Schwefelsäure zu, verschließt den Kolbenhals mit einem kleinen Trichter, erhitzt über kleiner Flamme und kocht 20 min lang. Man läßt langsam auskühlen, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 130 ml und fügt in kleinen Anteilen 6%ige Wasserstoffperoxydlösung zu. Es wird solange vermischt, bis sich die Flüssigkeit vollständig klärt. Man kocht 3 min, verdünnt die Lösung auf 200 ml, fügt 2 ml gesättigte Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zu, kühlt auf 12°C ab und titriert sofort mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung bis zum ersten Farbumschlag. Von einem *Phenylquecksilber(II)-bromid enthaltenden Präparat* wägt man etwa 1 g ein und verfährt wie oben angegeben, nur fügt man in der Kälte 1,5 g Kaliumpermanganat zu und beim Erwärmen auf dem Wasserbad noch 2 g innerhalb von $\frac{1}{2}$ Std. Mit Rücksicht auf den hohen Gehalt an inerten Füllstoffen muß das Reaktionsgemisch häufig und gründlich gemischt werden. Wegen der Anwesenheit von Kaolin und Salbengrundlagen wird die Lösung bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd nicht völlig klar. Es ändert sich lediglich die Färbung von dunkelbraun zu weiß oder grau. Sobald dies erreicht ist, beendet man die Wasserstoffperoxydzugabe, kocht 3 min und verfährt weiter wie oben, nur daß man noch Zusatz der Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung auf 5–8°C abkühlt. Besteht das Füllmittel eines Präparates aus viel Kreide oder Kalk, so bilden sich gewöhnlich bei Zusatz 75%iger Schwefelsäure harte Brocken, die eine vollständige Reaktion verhindern. In diesen Fällen löst man die Einwaage zuerst in 10 ml Salpetersäure (1:4), rührt mittels Glaskugeln gut durch, fügt in kleinen Anteilen 18 ml konz. Schwefelsäure zu und verfährt wie oben beschrieben. Die maximalen Abweichungen der gefundenen Werte vom Mittel betragen –0,54 bis +0,70%.

Die Bestimmung des γ -Isomeren im Hexachlorbenzol nach einer neuen ^{36}Cl -Isotopenverdünnungsmethode wurde von J. T. CRAIG, P. F. TRYON und W. G. BROWN¹ ausgearbeitet. Der Bestimmung geht die Herstellung von markiertem γ -Hexachlorbenzol voraus, die in einer besonderen Apparatur nach einer genau beschriebenen Vorschrift vorgenommen wird und darauf beruht, daß man Chlor durch radioaktive Salzsäure leitet und das durch die rasche Einstellung des Austauschgleichgewichtes mit $^{36}\text{Cl}_2$ gemischte gewöhnliche Chlor mit Benzol zur Umsetzung bringt. Durch Extrahieren und Umkristallisieren erhält man schließlich ein reines Präparat. Zur eigentlichen Bestimmung, für die wieder eine spezielle Apparatur beschrieben und eine genaue Vorschrift gegeben wird, mischt man 120 mg des Standardpräparates mit 1000 mg des zu prüfenden Hexachlorbenzols und isoliert durch verschiedenes Extrahieren und Umkristallisieren die reinen γ -Isomeren, die man schließlich in acetonischer Lösung in ein Zählrohr gibt. Ebenso zählt man auch eine Lösung von 50 mg des Standardpräparates und kann dann nach $X = A(B - C)/C$ den Gehalt der Untersuchungsprobe an γ -Hexachlorbenzol berechnen. (Es bedeuten: X = mg γ -Hexachlorbenzol; A = mg des zur Probe zugesetzten radioaktiven Standardpräparates; B = spezifische Aktivität des Standards; C = spezifische Aktivität der isolierten Probe.) — Die Standardabweichung dieser Bestimmungsmethode beträgt $\pm 0,2\%$ an γ -Isomeren. Innerhalb von 8 Std können 4 Bestimmungen durchgeführt werden. H. FREYTAG.

Eine Isotopen-Verdünnungsmethode mit ^{14}C zur Bestimmung des Gehaltes an γ -Hexachlorcyclohexan (HCH) im technischen Gemisch geben R. HILL, A. G.

¹ Analyt. Chemistry **25**, 1661–1663 (1953). Commere. Solvents Corp., Terre Haute, Ind. und Univ. Chicago, Ill. (USA).

JONES und D. E. PALIN¹ an². Hierfür wird aus radioaktivem HCH mittels einer Kombination aus Extraktion und Verteilungschromatographie das reine γ -Isomere mit einer Aktivität von etwa $4,5 \cdot 10^{-2}$ Millicurie je Millimol isoliert. a mg (im allgemeinen 5–7 mg) dieses aktiven γ -HCH von der spezifischen Aktivität x mischt man in Acetonlösung mit b mg der Probe, deren Menge so gewählt wird, daß etwa 500 mg Gesamt- γ -Isomeres in der Lösung zu erwarten sind. Man dampft zur Trockne, laugt den Rückstand mit 25–30 ml warmem, mit Nitromethan gesättigtem n-Hexan aus, isoliert aus dieser Lösung das γ -Isomere chromatographisch nach O. T. AEPLI, P. A. MUNTER und J. F. GALL³ und kristallisiert es 3 mal aus n-Hexan-Äthanol (9:1) um (für 100 g Substanz 1 ml Lösungsmittel). Die so erhaltenen 150–200 mg „verdünntes“ γ -HCH dienen zur Aktivitätsbestimmung. Diese wird an 15–20 mg Bariumcarbonat vorgenommen, das aus dem γ -HCH durch Mikroverbrennung erhalten wird. Als Zählrohr diente ein Methan-Strömungsgerät (Type 1077 B). Aus jeder Analysenprobe wurden im allgemeinen 2 „verdünnte“ γ -HCH-Fraktionen hergestellt und aus jeder von diesen wieder 4–6 BaCO₃-Proben für die β -Zählung. Ist y die durchschnittliche Aktivität der „verdünnten“ γ -HCH-Fraktion, so errechnet sich der Prozentgehalt g der Originalprobe an γ -HCH zu $g = 100 a (x - y) / b y$. Bei Proben mit höchstens 30% γ -HCH kann mit Hilfe von 12 Doppelbestimmungen eine Genauigkeit von $\pm 3,0\%$ erzielt werden.

W. FISCHER.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur Kohlenstoffbestimmung in biologischem Material empfehlen S. APELGOT und S. MARS⁴ die Verwendung eines Silbersulfat-Chromatgemisches⁵, das sie schon zur Ermittlung von Radiobrom benutzt hatten⁶. Der Aufschluß der Substanz erfolgt in der von L. DONTCHEFF⁷ beschriebenen Apparatur. Das Oxydationsgemisch hat auf je 2 mg Kohlenstoff folgende Zusammensetzung: 150 mg Silberchromat, etwa 300 mg Kaliumchromat, etwa 200 mg Natriumsulfat und 5 ml Schwefelsäure. Das entstandene Kohlendioxyd wird in carbonatfreier n Natronlauge absorbiert. Die wichtigste Fehlerquelle ist der durch Schmierfette und Reagentien eingeschleppte Kohlenstoff. Wesentlich ist ferner das Erwärmen des Aufschlußkolbens auf dem Wasserbad, sowie die Einhaltung einer Aufschlußdauer von 45 min. Als Schmiermittel für die Schliffe eignet sich besonders eine konzentrierte Lösung von Phosphorpentoxyd. — Zur *Reinigung des Natriumsulfats* löst man es in Wasser, filtriert, neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure zur Zerstörung der Carbonate und dampft ein. Man erhält ein weitgehend von Kohlenstoff befreites Salz. — *Kaliumchromat* wird in warmem Wasser gelöst und filtriert. Die vorhandenen Carbonate zersetzt man mit etwa 37,5 ml n Salzsäure je 250 g Chromat, konzentriert die Lösung und fällt das Chromat mit Aceton aus. Das getrocknete Salz enthält nur noch Spuren Carbonat, entsprechend etwa 0,02% Kohlenstoff. — Das *Silberchromat* gewinnt man durch Ausfällen einer Lösung von 5 g Silbernitrat in 25 ml Wasser mit einer Lösung von 3 g des gereinigten Kaliumchromats in 50 ml Wasser. Es ist bidestilliertes, ausgekochtes Wasser zu verwenden. Das filtrierte und

¹ Chem. and Ind. 1954, 162–163. Imp. Chem. Ind. Ltd., Widnes (England).

² Ein ähnliches Verfahren mit ³⁶Cl vgl. J. T. CRAIG, P. F. TRYON und W. G. BROWN, *Analyt. Chemistry* 25, 1661 (1953); vgl. das vorstehende Referat.

³ *Analyt. Chemistry* 20, 610 (1948); vgl. diese Z. 131, 219 (1950).

⁴ Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) 35, 691–693 (1953). Inst. du Radium, Paris.

⁵ Vgl. NICLOUX, M.: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) 9, 639 (1927); 10, 1271 (1928).

⁶ APELGOT, S., et S. MARS: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) 34, 612 (1952).

⁷ Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) 35, 685 (1953).

getrocknete Silberchromat enthält 0,06% Kohlenstoff und damit mehr als das Ausgangschromat. Der in den Reagentien verbleibende Kohlenstoff ist aber gleichmäßiger verteilt. Er kann als Blindwert, ein für allemal bestimmt, bei jeder Analyse abgezogen werden.

H. FREYTAG.

Eine Bestimmung von radioaktivem Gold in biologischem Material (injizierten Versuchstieren) beschreiben L. C. WEISS, A. W. STEERS und H. M. BOLLINGER¹. — *Arbeitsvorschrift.* Die Substanzprobe wägt man, schneidet sie in Würfel von etwa 13 mm Kantenlänge, versetzt in einem Erlenmeyerkolben mit 1 ml Königswasser, das 2,5 mg inaktives Au enthält, gibt ein dem Probenvolumen gleiches Volumen konz. Salzsäure zu, wägt den Kolben und digeriert unter gelegentlichem Umschwenken 3 Std auf dem Wasserbad. Nach Abkühlung auf 65° C verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, gibt 2,5 g Aktivkohle zu und erhitzt abermals 30 min auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein Faltenfilter, wäscht mit 10%iger Salzsäure, bringt das Filter in eine Schale aus schwer-schmelzbarem Glas oder aus Quarz und verascht bei 600° C. Der Veraschungsrückstand wird wiederholt mit kleinen Mengen Königswasser ausgelaugt. Die mit 10%iger Salzsäure verdünnte Lösung oder ein aliquoter Teil davon (entsprechend der gewünschten Impulszahl) wird auf einem Präparatenträger von 40 mm Durchmesser eingedampft, wobei jeweils etwa 0,3 ml nacheinander aufgebracht und eingedampft werden. Die Zählung der Aktivität von 2,7 Tage — ¹⁹⁸Au ($E_{\beta} = 0,96$ MeV; $E_{\gamma} = 0,411$ MeV) erfolgt in einem Fensterzähler, der in ein Pb-Gehäuse eingebaut ist. — Das beschriebene Verfahren wird auf die Analyse von verschiedenen Organen, injizierter Versuchstiere (Rhesusaffen, Hunde) angewandt; für die untersuchten Organe (Lungengewebe bis zu Knochen- und Knorpelsubstanz) werden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

F. WEIGEL.

Die Bestimmung von Zink mit Dithizon in biologischem Material hat H. WOLFF² untersucht und dabei festgestellt, daß keines der bisher bekannten Verfahren frei von methodischen Schwächen ist. Als Ergebnis der Untersuchungen wird eine Methode mitgeteilt, die eine befriedigende Sensibilität (0,1 µg Zn), Spezifität und Genauigkeit aufweist. — *Arbeitsvorschrift.* Von Serum, Liquor, Harn, Exsudaten und anderen biologischen Flüssigkeiten nimmt man 1 ml, versetzt mit 1 ml 6 n Salzsäure und 2 ml 20%iger Trichloressigsäure, erhitzt 5 min im Wasserbad auf 90° C, zentrifugiert, gießt ab und wäscht den Niederschlag noch zweimal mit 10%iger Trichloressigsäure. Die gesammelten Extrakte erwärmt man 60 min auf 90° C, kühlt dann auf 18° C ab, führt in einen Schütteltrichter über, versetzt mit 1 Tr. Bromkresolgrünlösung (0,04%ig in Alkohol) und 2 ml Tartratlösung (20% Kalium-Natriumtartrat in Wasser) und titriert mit konz. Ammoniaklösung bis zur Blaufärbung. Dann gibt man 25 ml Acetatpuffer (pH 6) und 30 ml eines Tarngemisches (siehe unten) zu und schüttelt mit 10 ml Dithizonlösung (20 mg in 100 ml CCl₄ gelöst, mit CCl₄ verdünnt bis auf E = 0,40) mindestens 3 min aus. Den Dithizonextrakt trennt man ab und mißt die Extinktion nach frühestens 3, spätestens 30 min bei 535 mµ. Als Blindwert dient das Gemisch zweier nach dem gleichen Analysengang ohne Verwendung von Serum gewonnener grüner Dithizonextrakte. Die gemessene Extinktion $\times 322$ entspricht dem Zinkgehalte in µg-%. Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt $\pm 0,7\%$. Das Tarngemisch bereitet man aus 15 Tropfen Ammoniaklösung, je 15 ml 5%iger Ammoniumoxalat- und Kaliumcyanidlösung, 35 ml n Salzsäure, 85 ml 5%iger Natriumacetatlösung,

¹ Analyt. Chemistry **26**, 586—587 (1954). Food and Drug Administration, Los Angeles, Calif. (USA).

² Biochem. Z. **325**, 267—279 (1954). Univ. Marburg/Lahn.

120 ml 50%iger Natriumthiosulfat- und 150 ml 5%iger Natriumacetatlösung in der angegebenen Reihenfolge. — Zur *Zinkbestimmung in Blut, Erythrocyten, Leucocyten, Galle, Kot usw. und strukturarmen Geweben* verascht man 1–2 ml (g) der Substanzen in Mikrokölbchen mit 20 Tropfen konz. Salpetersäure und 8–10 Tropfen konz. Perchlorsäure in 2–3 Std im Sandbad, löst den Rückstand in Wasser und verarbeitet wie oben. — Zur *Aufarbeitung von Erythrocyten* wird empfohlen, das Citratblut mit gereinigtem Periston zu versetzen, die überstehende leukocytenhaltige Flüssigkeit abzupipettieren und die Erythrocyten einmal mit 2,5%iger Essigsäure und dreimal mit 0,9%iger Kochsalzlösung auszuwaschen. Den Zellrückstand verdünnt man mit 0,9%iger Kochsalzlösung auf 2,5 ml, zählt die Zellen mikroskopisch, bestimmt in zweimal je 1 ml den Zinkgehalt und berechnet auf 10^9 Zellen. Die maximale Abweichung beträgt $\pm 3,2\%$. — Für *Organe* verarbeitet man 0,5–1 g mit 3 Mikroglasperlen und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure, 20 Tropfen konz. Salpetersäure und 10 Tropfen konz. Perchlorsäure und verascht vollständig. Der maximale Fehler beträgt $\pm 3,9\%$.

K. HINSBERG.

Zur Bestimmung des Aminostickstoffgehaltes in biologischen Flüssigkeiten empfiehlt F. BODE¹ die früher beschriebene papierchromatographische Methode². — Zur Erfassung des gebundenen Aminostickstoffs wird der Harn nach M. G. SEVAG, D. B. LACKMAN und J. SMOLENS³ hydrolysiert, indem 30 μ l des enteiweißten Harns im steilwandigen Porzellantiegel mit 32%iger Salzsäure 6 Std lang auf 80–90° C erhitzt werden. Der Rückstand wird mit Äthanol gelöst und dieses zur Salzsäureentfernung verdampft. Der erhaltene Wert für Aminostickstoff ist höher als vor der Hydrolyse; die Differenz ist für die relative Höhe des Peptidgehaltes charakteristisch.

H. FREYTAG.

Für die Bestimmung von Aminostickstoff in intakten Phospholipoiden änderten C. H. LEA und D. N. RHODES⁴ das Ninhydrinverfahren nach S. MOORE und W. H. STEIN⁵ dadurch ab, daß sie an Stelle von Propanol peroxydfreies (unter Stickstoff im Dunkeln aufzubewahrendes) Methylcellosolve als Verdünnungsmittel anwenden. Es gelingt dadurch ohne vorhergehende Hydrolyse die Bestimmung von Äthanolaminophosphatid (1–5 μ g N) in Gegenwart von Cholinphosphatid (bis 1000 μ g N). Man entfernt bei Ausführung der Bestimmung das Lösungsmittel, meist Chloroform, nimmt den Rückstand in 1 ml Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther) auf, setzt 1 ml Ninhydridin-Citrat-SnCl₂-Reagens in 50%igem Methylcellosolve zu, erhitzt 20 min im siedenden Wasserbad und mißt bei 570 m μ . — Nach der manometrischen VAN SLYKE-Methode geben nicht hydrolysierte Phospholipoide keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Das Stickstoffvolumen nimmt mit der Länge der Reaktionszeit zu. Häufig tritt auch Entwicklung von N₂O ein, das in der alkalischen Permanganatlösung nicht absorbiert wird, aber in der Reaktionskammer durch verdünnte Essigsäure entfernt werden kann. In diesen Fällen sind dann reproduzierbare Werte zu erhalten. Reinleceithin verhält sich analog. Die Ursache der Fehler dürfte in der Anwesenheit ungesättigter Fettsäuren zu suchen sein, denn es konnten nach entsprechender Korrektur Werte erhalten werden, die denen bei hydrolysiertem Material entsprechen. Eine solche Korrektur

¹ Experientia (Basel) 9, 271–272 (1953). Labor. Bode, Frankfurt a. M., Georg-Speyer-Str. 14.

² BODE, F., H. J. HÜBENER, H. BRÜCKNER u. K. HOERES: Naturwissenschaften 39, 524 (1952); vgl. diese Z. 140, 206 (1953).

³ J. biol. Chemistry 124, 425 (1938).

⁴ Biochemic. J. 56, 613–618 (1954). Univ. Cambridge und Dpt. Sci. Ind. Res.

⁵ J. biol. Chemistry 176, 342, 367 (1948); vgl. diese Z. 135, 206, 209 (1952); 142, 48 (1954).

setzt voraus, daß die Fettsäurezusammensetzung der untersuchten Systeme identisch ist. Bei Hydrolysenversuchen in wasserfreiem Methanol (6 n Salzsäure) während 3 Std unter Rückfluß, gefolgt von 1stündigem Erhitzen mit verd. wäßriger Salzsäure und Extraktion mit Petroläther zur Entfernung von Fettsäuren wurden Aminostickstoffwerte erhalten, die 9% niedriger lagen als nach Hydrolyse in wäßriger 6 n Salzsäure bei 100° C während 25 Std. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Resistenz der einzelnen Lipide gegenüber hydrolysierenden Einflüssen.

TH. BREYHAN.

Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Aktivität des anorganischen Phosphats im Gewebe bei Untersuchungen mit Radiophosphor beschreiben R. BACKMANN und E. HARBERS¹. — *Arbeitsvorschrift*. Das Gewebe wird mit eisgekühlter, 10% iger Trichloressigsäure extrahiert und aliquote Mengen dieser sogenannten säurelöslichen Phosphatfraktion werden zur P-Analyse verwendet. Weitere aliquote Teile (meist 0,03 ml) trägt man mit einer Mikropipette mit Kolbenaufsatz auf einen Papierstreifen (Sch. & Sch. Nr. 2043 b) auf und gibt auf den Startfleck (Durchmesser etwa 5 mm) noch 0,005 ml 1,5% ige Na₂HPO₄-Lösung als Träger. Vor Beginn der Chromatographie hängt man die Streifen mindestens 12 Std in den Dampf des zweiphasigen Lösungsmittels (Gemisch von tert. Butanol, Pikrinsäure, Isopropyläther und Ameisensäure nach C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD²), taucht anschließend ohne Öffnung des Gefäßes in das Lösungsmittel ein und chromatographiert 48 Std aufsteigend. Das Orthophosphat, das mit dem größten R_F-Wert wandert, wird durch die Molybdänblaureaktion nach Besprühen mit schwefelsaurer Natriummolybdatlösung und einem Reduktionsmittel sichtbar gemacht. Zur Zählrohrmessung schneidet man den Fleck aus dem Papier und trocknet ihn. Der Quotient gemessene Aktivität mg P ergibt als Relativwert die gesuchte spezifische Aktivität. Die für die Untersuchung benötigten Gewebemengen betragen 100–300 mg bzw. 0,1 ml Serum; somit gestattet das Verfahren, an den Organen einer einzelnen Maus mehrere Parallelanalysen auszuführen; eine Aktivität von 2 μ C/g Körpergewicht ist ausreichend für exakte Zählrohrmessungen. Die Ergebnisse am Trichloressigsäureextrakt einer Mäuseleber werden mitgeteilt.

F. WEIGEL.

Eine Semimikromethode zur Bestimmung ungesättigter Fettsäuren im Blutserum wurde von H. F. WIESE und A. E. HANSEN³ ausgearbeitet. Die Reinigung der Fettsäuren erfolgt dabei im wesentlichen nach der Vorschrift von W. R. WILSON und A. E. HANSEN⁴. — *Arbeitsweise*. Die gereinigten und gewogenen Fettsäuren versetzt man mit 2 ml eines 10–12 min auf 180° C erhitzten Kaliumhydroxyd-Äthylenglykolreagenses (35 g KOH und 280 g Äthylenglykol bis auf 180° C erhitzt; Alkalikonzentration 11,0 $\pm$ 0,1%; Aufbewahrung unter Stickstoff im Kühlschrank) und schüttelt 10 sec. Dann erhitzt man 25 min auf 180° C (Ölbad), kühlt sofort in Eiswasser ab, verdünnt mit abs. Methanol auf 25 ml und mißt die optischen Dichten bei 3750, 3475, 3000, 2700 und 2350 Å im Beckman

Säure	Absorption bei (Å)	E _{1%} ^{1cm}
Linolsäure	2350	779 $\pm$ 19
Linolensäure	2350	524 $\pm$ 40
	2700	518 $\pm$ 32
Arachidonsäure*	2350	484 $\pm$ 24
	2700	405 $\pm$ 22
	3000	350 $\pm$ 16

* Herrührend von Methylarachidonat tritt auch noch Absorption bei 3475 Å (45 $\pm$ 4) auf.

¹ Naturwissenschaften **41**, 65–65 (1954). Univ. Göttingen.

² Nature (London) **164**, 1107 (1949).

³ J. biol. Chemistry **202**, 417–423 (1953). Med. Branch., Univ. Galveston, Tex.

⁴ J. biol. Chemistry **112**, 457 (1935/36); vgl. diese Z. **111**, 313 (1937/38).

DU-Spektrophotometer. Eine Blindprobe aus 2 ml Reagens behandelt man ebenso. Für Messungen bei kürzeren Wellenlängen werden die Lösungen 1:10 mit Methanol verdünnt. In der Tabelle (S. 395) sind die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ -Werte zusammengestellt. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt etwa 5%.

H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Acetalphosphatiden im Vollblut nehmen F. LEUPOLD, H. BÜTTNER und K. RANNIGER¹ nach der von ihnen modifizierten² Bestimmungsmethode der Acetalphosphatide im Serum von R. FEULGEN, W. BOGUTH und G. ANDRESEN³ vor. Die Übertragbarkeit dieser Methode von Serum auf Vollblut wird experimentell erhartet. Die Methode beruht auf der Reaktion der freigemachten Aldehyde mit fuchsin-schweifiger Säure. Sie konnten zeigen, daß auch im Vollblut die Lipoidextraktion durch Zugabe der 30fachen Menge an wasserfreiem Alkohol vollständig ist. Die Acetalspaltung verläuft nur dann vollständig, wenn sie im homogenen Medium vorgenommen wird (Verwendung von 90% Essigsäure). Sie verweisen auf die Beobachtungen verschiedener Autoren, wonach Sulfonamide stören und vergällter Alkohol zur Extraktion unbrauchbar ist. Nach ihren eigenen Erfahrungen hemmen Salzsäure und Natronlauge neben Essigsäure die Farbentwicklung. Nach der ursprünglichen FEULGEN-Methode³ werden bei Vollblutuntersuchungen durchschnittlich um 13% zu niedrige Werte gefunden. Die Methodik ist dieselbe, wie bei Serum angegeben². Nach den bisherigen Erfahrungen ist eine Hydrolysedauer von 10 min (gegen früher 45 min) ausreichend.

L. ACKER.

Zur volumetrischen Bestimmung des Blutharnstoffes schlägt E. GIACCIO⁴ eine neue, einfache Apparatur vor (Abb. im Original). Man verwendet für eine Bestimmung 4—5 ml der Probe (Plasma oder Serum), die man zunächst mit 20%iger Trichloressigsäure nach MOOC enteiweißt und dann in der Apparatur mit Hypobromitlösung zum Umsatz bringt. Das Volumen des dabei entstehenden Stickstoffes wird gemessen. An der Skala kann man direkt den Harnstoffgehalt ablesen. Korrekturfaktoren für Druck und Temperatur müssen bei genaueren Bestimmungen eingeführt werden. Die Apparatur ist für 22° C und Normaldruck vorgesehen und für Harnstoffkonzentrationen von 0,1—3 g/100 geeignet. Der Fehler liegt unter 3%.

IRMGARD SCHWEITZER.

Die Bestimmung von Monoäthanolamin (Colamin) in Harn war Gegenstand einer Untersuchung von J. M. LUCK und A. WILCOX⁵. — *Arbeitsweise.* Den Harn stellt man auf pH 7 ein und filtriert. 20 ml des Filtrats läßt man durch eine Amberlite IRC 50-Säule (7 × 85 mm mit 1,5—2 g Trockengewicht), nach ihrer vorangehenden Behandlung mit einem Puffer von pH 6,2 bis zum Gleichgewicht laufen, um Äthanolamin und andere Basen zu entfernen. Man wäscht die Säule mit 15 ml Leitfähigkeitswasser, verwirft dieses, eluiert die Basen mit 20 ml n Salzsäure und verdünnt das Eluat auf 25 ml. Einen aliquoten Anteil davon mit etwa 20—70 µg Colamin läßt man in üblicher Weise nach F. SANGER⁶ mit Dinitrofluorbenzol reagieren. Die Reaktionsprodukte dampft man zur Trockne ein, extrahiert mit Aceton, verwirft das darin Unlösliche, bringt die lösliche Fraktion zur Trockne, löst in möglichst geringer Menge Aceton und fügt 1 ml Ligroin zu. Diese Lösung bringt man auf eine Säule von aktiver Kieselsäure (9 × 100 mm) und entwickelt mit einem Ge-

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **294**, 107—110 (1953). Univ. Kiel.

² LEUPOLD, F., u. H. BÜTTNER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 13 (1953).

³ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **287**, 90 (1951).

⁴ Rev. Asoc. bioquím. argent. **17**, 329 (1952).

⁵ J. biol. Chemistry **205**, 859—866 (1953). Univ. Stanford, Calif. (USA).

⁶ Biochemic. J. **39**, 507 (1945); vgl. auch diese Z. **144**, 236 (1953).

misch von Essigsäure-Aceton-Ligroin (8:4:88). Das Eluat verwirft man, ebenso das zu oberst befindliche Band der Dinitrophenylderivate der Nicht-Colamine, das man abschneidet. Das Band des Dinitrophenyläthanolamins befindet sich etwa 17—25 mm tiefer. Man eluiert es mit einem Gemisch aus Essigsäure-Aceton-Ligroin (8:35:57), füllt das Eluat auf ein bestimmtes Volumen auf und photometriert bei 347 m μ . Aus einer Eichkurve liest man die Colaminwerte ab. Von einem menschlichem Normalharn zugesetzten Monoäthanolamin wurden 92—97% wiedergefunden. Die Ergebnisse an Tierversuchen wurden physiologisch ausgewertet.

H. FREYTAG.

Eine schnelle und vereinfachte papierchromatographische Analyse von Lipiden beschreibt M. H. HACK¹. Es kommt dabei die Rundfiltermethode zur Anwendung. Als Lösungsmittel für die Lipide dient Benzol, Aceton oder Chloroform-Methanol (1:1); mit letzterem wird auch das Papier vor Gebrauch extrahiert. Getrocknet wird im Stickstoffstrom. Zum Eluieren benutzt man Aceton, Benzol, Chloroform, Methanol, aber auch Pyridin, Äthylacetat, Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylbenzol, die über entwässertem Calciumsulfat destilliert werden. — Bei der Untersuchung von *Blutserum* verwendet man den Chloroform-Methanolextrakt des gefriergetrockneten Serums; man prüft auf *Cholin* nach der Dichromat-Hämateinmethode² und mit Nilblau auf *Cardiolipin*, *Phosphatidylserin* u. a. (Blaufärbung) und lipophile Verbindungen (Rosafärbung). Eine bessere Trennung ist möglich, wenn man erst mit Aceton und dann mit Methanol eluiert. — Für *Cholinlipide* kommen als Nachweismittel noch 0,05 n REINECKE-Salzlösung³, 0,0001 n J₂-KJ-Lösung⁴ sowie 0,005 n Phosphomolybdänsäure⁵ in Betracht. Zum Nachweis von *Aminolipiden* verwendet man 0,005 n Ninhydrinlösung und für *Acetalipide* (Plasmalogene) fuchsin-schweifige Säure⁶ in Gegenwart von 0,005 n HgCl₂-Lösung nach Hydrolyse der Acetalbindung. *Phosphate* werden nach C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD⁷ identifiziert. *Cholesterin* wird festgestellt durch Auftreten eines rosafarbenen Ringes beim Einlegen des Chromatogramms in Essigsäure-Schwefelsäure (1:1). Der Nachweis von *Glucolipiden* (Cerebrosiden) erfolgt nach R. W. MORRISON und W. H. HACK⁸ und der von *ungesättigten Fettsäuren* und *Aldehyden* durch Bedampfen mit OsO₄ (braune bis schwarze Ringfärbung).

H. FREYTAG.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Glyoxal und Methylglyoxal in biologischem Material beschreiben J. M. DECHARY, E. KUN und H. C. PITOT⁹. — *Ausführung. Verfahren A.* Etwa 1 ml Probelösung der Dicarbonylverbindung wird in ein Borosilicatreagensglas pipettiert und, wenn nötig, mit 10 n Schwefelsäure auf 1 ml gebracht, dann fügt man 0,7 ml Reagenslösung (21,0 mg 2,3-Diaminophenazin in 100 ml 10 n Schwefelsäure; bei +4° C im Dunkeln 5—7 Tage haltbar) und 0,5 ml konz. Schwefelsäure zu. Daneben durchläuft ein Blindansatz mit 1 ml 10 n Schwefelsäure den Arbeitsgang. Die Gläser werden 1 Std lang im siedenden Wasserbad erhitzt und dann in Eiswasser abgekühlt. Danach gibt man 1 ml Kaliumnitritlösung (20,0 mg/100 ml, im Eisbad aufzubewahren) zu, schüttelt

¹ Biochemic. J. **54**, 602—605 (1953).

² BAKER, J. R.: Quart. J. micr. Sci. **88**, 463 (1947).

³ BAER, E., and M. KATES: J. Amer. chem. Soc. **72**, 942 (1950).

⁴ BRANTE, G.: Nature (London) **163**, 651 (1949); vgl. diese Z. **135**, 62 (1952).

⁵ LEVINE, C., and E. CHARGAFF: J. biol. Chemistry **192**, 465, 481 (1951).

⁶ HACK, M. H.: Anatom. Rec. **112**, 275 (1952).

⁷ Nature (London) **164**, 1107 (1949).

⁸ Amer. J. Pathol. **25**, 597 (1949).

⁹ Analyt. Chemistry **26**, 449—452 (1954). Tulane Univ., New Orleans, La. (USA).

heftig durch und fügt zuletzt 1 ml 50%ige unterphosphorige Säure zu, schüttelt und erhitzt die Gläser wiederum 1 Std im siedenden Wasserbad. Die entstandene blaue Färbung ist 24 Std beständig. Mit Testlösungen aus 0,1 $\mu\text{m}/\text{ml}$ Glyoxal (I), 0,7 $\mu\text{m}/\text{ml}$ Monomethylglyoxal (II) und 0,7 $\mu\text{m}/\text{ml}$ 2,3-Butandion (III) wurden die Absorptionsspektren ermittelt. I zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 600 $m\mu$, während von II und III die Maxima bei 440 bzw. 450 $m\mu$ und bei 620 bzw. 610 $m\mu$ liegen. Die Eichkurve von 0,02—0,2 $\mu\text{m}/\text{ml}$ Glyoxal wurde bei 600 $m\mu$ aufgestellt und erfüllt für den Bereich das LAMBERT-BEERSche Gesetz. Verschiedene Oxyaldehyde und Oxyketone stören, bei längerem Erhitzen (über 3 Std) auch Diketone. — *Verfahren B.* Etwa 1 ml Probelösung (maximal 0,15 $\mu\text{m}/\text{ml}$ Glyoxal oder 0,6 $\mu\text{m}/\text{ml}$ 2-Oxopropanal) erhitzt man mit 1 ml Reagenslösung zusammen mit einem Blindansatz genau 10 min in einem kochenden Wasserbad, kühlt in Eiswasser ab, gibt 1 ml Kaliumnitritlösung und 0,5 ml unterphosphorige Säure zu und erhitzt dann noch 20 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen setzt man 0,5 ml Eisessig zu und verdünnt auf 4 ml. Die Messung erfolgt in 10 mm-Küvetten bei 600 $m\mu$. Durch die abgeänderte Arbeitsweise stören weder die Zucker, noch Abkömmlinge von Glyoxal bzw. 2-Oxopropanal sowie Ascorbinsäure und andere Endiole. — Daneben werden Angaben über den Ablauf der Farbreaktionen gebracht. H. POHL.

Ketosäuren, vor allem *Brenztraubensäure* und *Ketoglutar Säure*, in Blut, Muskel, Leber und Gehirn, können nach einer vereinfachten papierchromatographischen Methode von D. CAVALLINI und N. FRONTALI¹ in Form der Dinitrophenylhydrazone bestimmt werden. Die Enteiweißung erfolgt mit Metaphosphorsäure oder Wolframsäure. Letztere ist frisch zu bereiten aus 60 Teilen Wasser, 20 Teilen 10%iger Natriumwolframatlösung und 20 Teilen 0,66 n Schwefelsäure. — *Arbeitsweise.* Organe homogenisiert man mit der berechneten Menge Enteiweißungsmittel im Waring Blendor oder zerreibt sie mit Quarzsand in Gegenwart des Enteiweißungsmittels im Mörser. Das Mengenverhältnis von biologischem Material zum Enteiweißungsmittel beträgt bei Wolframsäure 1 : 5. In allen Fällen filtriert man nach 10 min und entnimmt zur weiteren Verarbeitung einen aliquoten Teil, etwa 20—30 ml. In einem Schliffreagensglas versetzt man diese Menge mit 1 ml 0,2%iger 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n Salzsäure und läßt 20 min lang stehen. Die Extraktion der Hydrazone erfolgt mit zunächst 5 ml, dann noch 3—4 mal mit 3—5 ml Äther. Bei Emulsionsbildung zentrifugiert man und fügt die klare überstehende Flüssigkeit zu den anderen ätherischen Extrakten. Dann wird der Äther nach Befreiung von neutralen Phenylhydrazonen und dem überschüssigen Reagens auf dem warmen Wasserbade im Vakuum abdestilliert. Zum Trockenrückstand gibt man eine genau abgemessene Menge n Ammoniaklösung (höchstens 1 ml) und bringt soviel als möglich in Lösung. Tropfenweise fügt man die gleiche Menge Chloroform zu, schüttelt 1 min und überträgt in ein Zentrifugiergläschen. Nach dem Zentrifugieren entnimmt man der ammoniakalischen Lösung einen aliquoten Teil (geeignet sind 0,2 ml), der auf einen 2 $\times$ 60 cm-Streifen Sch. & Sch.-Papier Nr. 2043 b getüpfelt wird. Zum Entwickeln eignet sich am besten ein Gemisch von n-Butanol—Äthanol—Wasser (40 : 10 : 50). Der betreffende entwickelte Tüpfel wird herausgeschnitten, der Streifen mit der Schere zerkleinert und in ein Zentrifugierröhrchen gegeben. Man fügt eine genau abgemessene Menge n Natronlauge hinzu (8 ml, wenn ein Coleman-, 4 ml, wenn ein Beckman-Photometer benutzt wird) schüttelt, zentrifugiert 10 min und photometriert die rot gefärbte klare Lösung. Zur Eichkurve gelangt man mit Hilfe wäßriger Lösungen von Brenztraubensäure bzw. Ketoglutar Säure. Das BEER-LAMBERTSche Gesetz wird ebenso befolgt, wie

¹ Ricerca Sci. **23**, 807—819 (1953). Centro di studio per la fisiopatologia, Rom.

von aus Phenylhydrazonen direkt hergestellten Lösungen. Durch die Operationen der Trennung und Bestimmung gehen etwa 6% der Ketosäuren verloren. Versuche im einzelnen mit verschiedenen Rattenorganen ergaben, daß durchschnittlich 91,6% Brenztraubensäure und 96,7% Ketoglutarsäure aus entweißten Blut- und Leberextrakten wiedererfaßbar sind, wobei die Abweichung vom Mittel 1% beträgt.

H. FREYTAG.

Die quantitative Bestimmung der Barbiturate in biologischem Material gründen S. SCHENKEL, H. SCHWARTZ und D. POSNICK¹ auf die Reaktion des durch Hydrolyse gebildeten Harnstoffs mit Diacetyl. Um Täuschungen durch von vornherein in dem Material vorhandenen Harnstoff zu vermeiden, schüttelt man mit Chloroform aus, in welchem Harnstoff unlöslich ist. Die Bedingungen für die Hydrolyse der Barbiturate sind sehr verschieden. Phenobarbital, Veronal, Dial und Amytal hydrolysieren mit verdünntem Alkali leicht, während Seconal, Nembutal, Ipral, Dilautin dies nicht tun. Die günstigsten Bedingungen liefert eine kombinierte Behandlung mit Säure und Lauge. Mit Alkali allein hydrolysiert nicht nur der Malonylharnstoff, sondern es besteht auch die Gefahr, daß der Harnstoff selbst in Ammoniak und Carbonat zerfällt. — *Ausführung.* Der Chloroformauszug wird in einem Zentrifugierrohr zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 0,5 ml 95%igem Äthanol, 1 ml konz. Salzsäure und 0,5 ml Wasser versetzt und 3 Std im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf neutralisiert man mit 40%iger Natronlauge gegen Lackmus, versetzt mit etwa 2 ml 0,5 n NaOH-Lösung im Überschuß, erhitzt 1 Std im Wasserbad, verdünnt mit Wasser auf 4 ml, gibt 4 ml frisch hergestelltes Diacetylreagens zu und mißt die entstandene Farbe hinter Blaufilter (Nr. 44, Klett-Colorimeter). — *Diacetylreagens.* 1 ml 5%ige alkoholische Diacethyllösung wird mit Mischsäure auf 25 ml verdünnt. Die Mischsäure ist ein Gemisch von 250 ml konz. Schwefelsäure 750 ml 85%iger Phosphorsäure und 100 ml Wasser. — In Zusatzversuchen wurden die Barbiturate im Mittel zu 81,9% (Streuung 76,3—87,1%) wiedergefunden.

E. BAERTICH.

Zur Bestimmung der Radioaktivität von mit ³⁵S markiertem dl-Methionin in Gemisch mit inaktiven Stoffen geben J. B. MELCHIOR und A. H. GOLDKAMP² eine einfache Methode an. Die Versuche wurden mit einer Probe von ³⁵S-Methionin mit einer spezifischen Aktivität von 19 mCurie/g ausgeführt, die Messungen erfolgten durch einen Proportionalzähler. Es wurde die Verdampfung einmal in einer Aluminiumschale (Methode A), das andere Mal in einer solchen aus Parafilm, auf deren Boden ein Stück Filtrierpapier lag, durchgeführt (Methode B). Bei der letzten Arbeitsweise empfiehlt es sich aber für Routinearbeiten nicht, die Verdampfung durch Fächeln oder Erwärmen beschleunigen zu wollen. Es wurden sowohl BaCl₂ als auch NaH₂PO₄ als inerte Zusätze verwendet. Sie führen sowohl bezüglich ihrer Art als auch nach ihrer Menge zu unterschiedlichen Kurven für die Selbstabsorption. — Beide Methoden ergeben oberhalb 5 mg Methionin nur geringe Unterschiede; Methode B ist weitgehend unabhängig von der spezifischen Aktivität der Probe, wenn im Papier keine Kristallisation eintritt. Der Logarithmus der Zahl der Impulse je Minute fällt mit wachsendem Gehalt an inerte Substanz (NaH₂PO₄) geradlinig ab. Bei anderen Zusätzen, wie Erdalkali-Ionen, Cd- und Ni-Ionen entstehen mittlere Abweichungen von 3,7% von der Phosphatkurve. Cu-Ion komplexiert stark, ein Glycinzusatz hebt dies teilweise wieder auf. Die Oberflächengröße des Papiers ändert die Zählungen je Minute im umgekehrten Verhältnis.

A. SCHLEICHER.

¹ Exper. Med. Surg. 11, 54—63 (1953). Toxicol. Lab., Chief Med. Examiner, New York.

² Analyt. Chemistry 26, 233—235 (1954). Loyola Univ., Chicago, Ill. (USA).

Zur papierchromatographischen Trennung von Adenosintriphosphat (ATP) Adenosindiphosphat (ADP) und anderen P-Estern im Muskelgewebe verwenden A. FLECKENSTEIN, J. JANKE und M. ELKE¹ eine Modifikation des von A. FLECKENSTEIN und E. GERLACH² bzw. A. FLECKENSTEIN und J. JANKE³ beschriebenen Verfahrens, das auf der Methode von L. V. EGGLESTON und R. HEMS⁴ basiert. — *Arbeitsweise.* Man pulverisiert das in flüssiger Luft gefrorene Muskelgewebe, extrahiert 3 min mit 2 ml 5%iger Trichloressigsäure von 0° C, tropft 20 × 5 µl des eisgekühlten Extraktes auf besonders gewaschenes Whatman Nr. 1-Papier und trocknet rasch im kalten Luftstrom. Dann entwickelt man aufsteigend mit Isopropyläther und 85–90%iger Ameisensäure (9:6) 4–5 Std bei 18° C, wobei anorganischer und Kreatinphosphor von ATP, ADP und den phosphorylierten Zuckern getrennt werden. Anschließend chromatographiert man absteigend 24 Std bei 25° C mit n-Propanol/25%igem Ammoniak/Wasser (6:3:1) unter Zusatz von Komplexon III, wodurch ATP und ADP getrennt werden. Die Lokalisation von ATP und ADP, die Behandlung mit Molybdatreagens und die photometrische Phosphorbestimmung werden wie schon früher beschrieben⁴ durchgeführt.

HILDEGARD TELSCHOW.

Der Gehalt des menschlichen Fettes an DDT und seinem Abbauprodukt DDE (Dichlordiphenyldichloräthylen) konnten A. M. MATTSON, J. T. SPILLANE, C. BAKER und G. W. PEARCE⁵ mit einer verfeinerten SCHECHTER-HALLER-Methodik⁶ und einer abgeänderten Adsorptionssäule nach B. DAVIDOW⁷ in Proben von nur 1–3 g Fett bis zu 5 µg DDT herab bestimmen, bis 2 µg herab schätzen. Die den Blindwert beeinflussenden Faktoren wurden besonders eingehend untersucht. Durch 15 minutiges Erhitzen auf 75° C im leichten Luftstrom vor der Nitrierung und 30 minutiges Erhitzen auf 75° C nach der Nitrierung konnten die Blindwerte für 6 ml Endvolumen und eine 1 cm-Küvette auf die Extinktionen 0,007 und 0,004 bei 520 bzw. 597 mµ gesenkt werden. Bei Verwendung einer DAVIDOW-Säule steigen diese Werte allerdings wieder auf 0,014 bzw. 0,009; sie täuschen dann 1,5 µg DDE bzw. 1,0 µg DDT je Gramm Fett vor. Für die Berechnung wurden folgende Formeln benutzt: µg p,p'-DDE in 6 ml Farblösung = $46,2 (1,93 E_{520} - E_{597})$ und µg techn. DDT in 6 ml Farblösung = $7,7 (14 E_{597} - E_{520})$; hierbei bedeuten E_{520} und E_{597} die Extinktionen bei 520 bzw. 597 mµ. Mengen von 50 µg DDT und DDE wurden nach Passieren der Adsorptionssäule restlos wiedergefunden. In weiteren Versuchen wurde nachgewiesen, daß auch Mengen von nur 5 µg DDT und DDE, die zu menschlichem Fett zugefügt wurden, vollständig wiedergefunden werden können. — Frei von DDT sind im allgemeinen nur solche Proben von Fett, die aus der Zeit vor der allgemeinen Anwendung von DDT stammen. Die höchsten bisher gefundenen Werte betragen 122 µg DDT je Gramm Fett und 127 µg DDE je Gramm Fett. Sie wurden bei einem Arbeiter eines DDT-Betriebes gefunden.

W. FISCHER.

¹ Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **221**, 404 (1954). Univ. Heidelberg.

² Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **219**, 531 (1953); vgl. diese Z. **144**, 79 (1955).

³ Pfügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **258**, 177 (1953).

⁴ Biochemic. J. **52**, 156 (1952); vgl. diese Z. **144**, 79 (1955).

⁵ Analyt. Chemistry **25**, 1065–1070 (1953). Publ. Health Serv., Savannah, Ga.

⁶ SCHECHTER, M. S., S. B. SOLOWAY, R. A. HAYES und H. HALLER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945).

⁷ J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 130 (1950).